



SKRIPSI

**PENGARUH PERBANDINGAN LOGAM-LIGAN DAN
PELARUT DALAM SINTESIS *ZEOLITIC
IMIDAZOLATE FRAMEWORK-8* (ZIF-8) SECARA
SOLVOTERMAL**

LUTFIATUN NADIFAH
NRP. 1410 100 066

Dosen Pembimbing
Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D.

JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA 2015



SCRIPT

INFLUENCE OF THE METAL-LIGAND AND SOLVENT RATIO IN THE SYNTHESIS OF ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORKS-8 (ZIF- 8) USING SOLVOTHERMAL METHOD

LUTFIATUN NADIFAH
NRP. 1410 100 066

Advisor Lecturer
Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D.

CHEMISTRY DEPARTMENT
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY
SURABAYA 2015

KATA PENGANTAR

Syukur Alhamduillah, merupakan suatu kata yang sangat pantas penulis ucapkan kepada Allah SWT, yang karena rahmatNya berupa kesehatan dan pikiran, penulis dapat menyelesaikan Tugas Akhir berjudul “Pengaruh Perbandingan Logam-Ligan dan Pelarut dalam Sintesis ZIF-8 secara Solvothermal” ini.

Dalam penyusunannya, penulis memperoleh banyak bantuan dari berbagai pihak, karena itu penulis mengucapkan terima kasih sebesar-besarnya kepada:

1. Dra. Ratna Edianti, MS, Ph.D selaku Dosen Pembimbing atas waktu, arahan, bimbingan dan segala diskusi serta semua ilmu yang bermanfaat selama penyusunan skripsi
2. Hamzah Fansuri, M.Si, Ph.D selaku Ketua Jurusan, Lukman Atmaja Ph.D selaku Kepala Laboratorium KME Kimia FMIPA, dan Prof. Dr. Didik Prasetyoko selaku Dosen Wali atas segala fasilitas yang telah diberikan
3. Segenap guru, dosen, *asatidz*, pembina, dan semua yang telah membagikan ilmunya kepada penulis
4. Ibu, Bapak, Kakak dan segenap keluarga penulis yang telah memberikan segala dukungan, kasih dan do’a yang begitu besar. Semoga semua ini bisa memberikan sedikit kebahagiaan dan menuntun menuju langkah yang lebih baik
5. Seluruh keluarga penulis selama di Surabaya: keluarga C-28, keluarga laboratorium KME dan keluarga An-Nahdhah atas kerjasama, semangat, bantuan, suka-duka dan kebersamaan yang terjalin selama perkuliahan
6. Semua pihak terkait yang tidak dapat disebutkan satu persatu yang telah membantu dalam penyusunan makalah ini

Meskipun penulis berharap isi dari naskah ini bebas dari kekurangan dan kesalahan, namun selalu ada yang kurang. Oleh

karena itu, penulis mengharapkan kritik dan saran yang membangun agar skripsi ini dapat lebih baik lagi.

Akhir kata penulis berharap agar naskah ini bermanfaat bagi pembaca.

Surabaya, Januari 2015

Penulis

LEMBAR PENGESAHAN

PENGARUH PERBANDINGAN LOGAM-LIGAN DAN PELARUT DALAM SINTESIS *ZEOLITIC* *IMIDAZOLATE FRAMEWORK-8 (ZIF-8)* SECARA SOLVOTERMAL

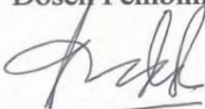
SKRIPSI

Disusun Oleh:

LUTFIATUN NADIFAH
NRP. 1410 100 066

Surabaya, 9 Januari 2015

Menyetujui,
Dosen Pembimbing



Dra. Ratna Edianti, MS. Ph.D.
NIP. 19600622 198603 2 002

Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia



Hamzah Fansuri, Ph.D.
NIP. 19691017 199412 1 001

PENGARUH PERBANDINGAN LOGAM-LIGAN DAN PELARUT DALAM SINTESIS *ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORK-8* (ZIF-8) SECARA SOLVOTERMAL

Nama Mahasiswa : Lutfiatun Nadifah
NRP : 1410 100 066
Jurusan : Kimia ITS
Pembimbing : Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D.

Abstrak

Sintesis ZIF-8 (*Zeolitic Imidazolate Frameworks-8*) telah berhasil dilakukan dengan mereaksikan seng nitrat dan 2-metilimidazol dalam media DMF (*N,N*-dimetilformamida) selama 24 jam. Efek perbandingan logam-ligan dan pelarut dalam sintesis ZIF-8 telah diuji. Sintesis ZIF-8 dilakukan lima kali dengan variasi rasio molar logam (Zn^{2+}) : ligan (MeIM) berturut-turut 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:2,5; dan 1:3. Sintesis ZIF-8 dalam pelarut DMF pada temperatur 120 °C paling optimum, didapatkan pada perbandingan molar logam ligan 1:2. Selanjutnya penelitian sintesis ZIF-8 dikembangkan dengan variasi rasio volume pelarut metanol : DMF berturut-turut 30:0, 27:3, 24:6, 21:9, dan 18:12. Padatan ZIF-8 tidak terbentuk dalam campuran pelarut metanol-DMF, meskipun sintesis dilakukan dengan perbandingan logam-ligan paling optimum.

Kata kunci: ZIF-8, logam, ligan, DMF, metanol, karakterisasi

INFLUENCE OF THE METAL-LIGAND AND SOLVENT RATIO IN THE SYNTHESIS OF ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORKS-8 (ZIF-8) USING SOLVOTHERMAL METHOD

Name : Lutfiatun Nadifah
NRP : 1410 100 066
Advisor Lecture : Dra. RatnaEdiati, MS., Ph.D.

Abstract

Synthesis of ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Frameworks-8) has been successfully carried out by reacting zinc nitrate and 2-methylimidazole in DMF (*N,N*-dimetilformamida) for 24 hours. The effects of the metal-ligand and solvent ratio on the synthesis of ZIF-8 was investigated. ZIF-8 synthesis performed five times with variations molar ratio of metal (Zn^{2+}) : ligand (MeIM) are 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:2,5; and 1:3 respectively. The result show that the most optimum ZIF-8 synthesis in DMF at 120 °C, obtained in molar ratio of metal-ligand 1:2. The study was then extended to the reaction with variations of solvent volume ratio (methanol:DMF) are 30:0, 27:3, 24:6, 21:9, and 18:12 respectively. ZIF-8 was not formed in the mixture of methanol-DMF at 70 °C, although synthesis has been carried out at the most optimum ratio of metal-ligand.

Keywords: *ZIF-8, metal, ligand, DMF, methanol, characterization*

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	
HALAMAN JUDUL	ii
HALAMAN PENGESAHAN	iii
ABSTRAK	v
ABSTRACT	vi
KATA PENGANTAR	vii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xiii
DAFTAR LAMPIRAN	xiv
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	4
1.3 Batasan Masalah	5
1.4 Tujuan Penelitian	5
1.5 Manfaat Penelitian	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 <i>Metal Organic Framework</i> (MOF)	7
2.2 <i>Zeolitic Imidazolate Framework</i> (ZIF)	8
2.3 <i>Zeolitic Imidazolate Framework-8</i> (ZIF-8)	9
2.4 Sintesis ZIF-8	11
2.4.1 Metode Solvotermal	12
2.4.2 Media Reaksi dalam Sintesis ZIF-8	13
2.4.3 <i>Post-Synthetic Modification</i> (PSM)	14
2.5 Karakteristik ZIF-8	15
2.6 Aplikasi ZIF-8	15
2.7 Karakterisasi ZIF-8	16
2.7.1 Difraksi Sinar-X (XRD)	16
2.7.2 <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM)	20
2.7.3 <i>Fourier Transform - Infra Red</i> (FT-IR)	22

BAB III METODOLOGI

3.1	Alat dan Bahan	27
3.1.1	Alat	27
3.1.2	Bahan	27
3.2	Prosedur	27
3.2.1	Sintesis <i>Zeolitic Imidazolate Frameworks-8</i> (ZIF-8)	27
3.2.1.1	Pengaruh Perbandingan Logam-Ligan	27
3.2.1.2	Pengaruh Perbandingan Pelarut	28
3.2.2	Karakterisasi ZIF-8	29
3.2.2.1	Difraksi Sinar-X (XRD)	29
3.2.2.2	Spektrofotometer <i>Fourier Transform Infa Red</i> (FTIR)	29
3.2.2.3	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM)	30

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1	Pengaruh Perbandingan Logam-Ligan	31
4.1.1	Sintesis <i>Zeolitic Imidazolate Frameworks-8</i> (ZIF-8)	31
4.1.2	Karakterisasi	34
4.1.2.1	Hasil Karakterisasi Difraksi Sinar-X (XRD)	35
4.1.2.2	Hasil Karakterisasi <i>Fourier-Transform Infrared</i> (FTIR)	37
4.1.2.3	Hasil Karakterisasi <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM)	39
4.2	Pengaruh Perbandingan Pelarut	42
4.2.1	Sintesis <i>Zeolitic Imidazolate Frameworks-8</i> (ZIF-8)	43
4.2.2	Karakterisasi	44
4.2.2.1	Hasil Karakterisasi Difraksi Sinar-X (XRD)	44
4.2.2.2	Hasil Karakterisasi <i>Fourier-Transform Infrared</i> (FTIR)	45
4.2.2.3	Hasil Karakterisasi <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM)	47

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1	Kesimpulan	51
5.2	Saran	51

DAFTAR PUSTAKA	53
----------------	----

LAMPIRAN	57
----------	----

DAFTAR TABEL

TABEL	JUDUL TABEL	HAL.
3.1	Komposisi kimia larutan prekursor	28
3.2	Komposisi kimia larutan prekursor	29
4.1	Nilai 2 θ puncak difraktogram material ZIF-8 hasil sintesis dengan referensi	36
4.2	Bilangan gelombang karakteristik utama ZIF-8 referensi dan hasil sintesis	38

DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN	JUDUL LAMPIRAN	HAL.
A	Skema Kerja	57
B	Karakterisasi ZIF-8	59

DAFTAR GAMBAR

GAMBAR	JUDUL GAMBAR	HAL.
2.1	Struktur kristal tunggal ZIF-8.	10
2.2	Struktur ZIF-8 yang dikalkulasi dari data kristalografi menggunakan software Materials Studio®	10
2.3	Diagram alat difraksi sinar-X	16
2.4	Pola XRD produk ZIF-8	18
2.5	Pola XRD sampel ZIF-8 hasil sintesis dalam sistem <i>aqueous</i> murni dengan konsentrasi MIm berbeda	19
2.6	Diagram <i>Scanning Electron Microscope</i>	20
2.7	Gambar SEM produk ZIF-8	21
2.8	Skema IR	23
2.9	Spektra FT-IR ZIF-8 (1) dan 2-metilimidazol (2)	24

GAMBAR	JUDUL GAMBAR	HAL.
4.1	Proses sintesis ZIF-8 melalui metode solvotermal	33
4.2	Material ZIF-8 hasil sintesis dengan variasi perbandingan molar logam-ligan	34
4.3	Pola XRD sampel yang disintesis dengan variasi perbandingan molar Zn^{2+} -MeIM	35
4.4	Spektra FTIR sampel yang disintesis dengan variasi perbandingan molar Zn^{2+} -MeIM	37
4.5	Struktur ZIF-8 dengan keterangan kode sesuai pada Tabel 4.2	39
4.6	Morfologi permukaan produk yang disintesis dengan variasi perbandingan molar Zn^{2+} -MeIM	40
4.7	Kontrol skematis proses pembentukan nukleus dan pertumbuhan partikel dalam sintesis ZIF-8 (Yamamoto et al., 2013)	42
4.8	Proses sintesis ZIF-8 melalui metode solvotermal setelah pemanasan	44
4.9	Pola XRD sampel yang disintesis dengan variasi perbandingan volume pelarut	45
4.10	Spektra FTIR sampel yang disintesis dengan variasi perbandingan volume pelarut	46
4.11	Morfologi permukaan produk yang disintesis dengan variasi perbandingan volume pelarut	48

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Desain dan sintesis dengan memperhatikan sifat fisis dan kimiawi material yang diinginkan untuk aplikasi tertentu, merupakan tujuan yang sangat penting dalam kimia material (Sumida and Arnold, 2011). *Metal Organic Framework* (MOF) muncul sebagai material kristalin berpori kelas baru dengan banyak aplikasi potensial. Beberapa aplikasi *Metal Organic Framework* di antaranya adalah dalam bidang pemisahan dan penyimpanan gas, penukaran ion, sensor kimiawi, pembawa obat, katalisis, material luminesens & fluoresens, material optoelektronik (Phan et al., 2010), enkapsulasi kimiawi, dan pemisahan berbasis membran (Karagiari et al., 2012). *Zeolitic Imidazolate Framework* (ZIF), suatu sub-kelas dari MOF, merupakan material dengan topologi menyerupai zeolit, dimana Si atau Al tetrahedral dan jembatan O pada zeolit digantikan oleh logam transisi dan ligan turunan imidazolat. Pada tahun 2010, lebih dari 100 struktur ZIF berbeda telah dilaporkan. Beberapa struktur ZIF hanya bisa didapatkan pada beberapa kristal (Karagiari et al., 2012), sehingga data penelitian mengenai sifat utama dan hasil percobaan sintesis perlu dikumpulkan untuk mengetahui karakteristik masing-masing hasil sintesis.

ZIF-8 merupakan salah satu material yang paling luas diteliti, di antara material-material ZIF yang ada. ZIF-8 tersusun atas Zn(II) dan 2-metilimidazol (MeIM) membentuk topologi sodalit (SOD) (Bao et al., 2013). ZIF-8 merupakan tipe material ZIF representatif dan menjadi fokus riset pada beberapa penelitian (Chen et al., 2014). ZIF menarik perhatian secara signifikan dikarenakan dapat menggabungkan keuntungan antara material zeolit dan MOF konvensional. Dalam beberapa literatur telah dilaporkan berbagai keunggulan ZIF. *Zeolitic Imidazolate Framework* memiliki ukuran pori yang dapat diatur dan memiliki fungsionalitas kimiawi. Sifat tersebut berhubungan dengan

keberadaan penghubung organik pada strukturnya. ZIF juga memiliki stabilitas kimia yang luar biasa dan keragaman struktur yang kaya. Selain itu, ZIF-8 menunjukkan luas permukaan yang tinggi, yakni sekitar 1300–1600 m²/g (Ordoñez et al., 2010). Kerangka ZIF-8 sangat fleksibel, tidak seperti zeolit umumnya yang memiliki kerangka kaku dan ukuran pori stabil (Zhang et al., 2012).

Modulasi morfologi dan ukuran kristal MOF merupakan hal yang sangat penting dalam suatu metode sintesis, karena bentuk dan ukuran suatu partikel berpengaruh terhadap sifat fungsional (Ban et al., 2013), sifat fisis dan kimiawi suatu material (Yang et al., 2014). Modulasi morfologi dan ukuran kristal juga berhubungan erat dengan preparasi dan optimisasi hasil suatu membran. Terdapat beberapa strategi berbeda yang telah diambil untuk memanipulasi morfologi dan ukuran kristal MOF, seperti pengaturan perbandingan reagen, penambahan aditif dan ligan tambahan dengan fungsionalitas kimiawi berbeda. Beberapa metode non-konvensional lainnya juga telah digunakan untuk mengatur ukuran kristal ZIF-8, seperti metode sonokristalisasi, iradiasi gelombang mikro, penggunaan *micromixer*, sintesis yang dibantu gelombang mikro ionotermal (Bustamante et al., 2014), *ultrasound*, termokimia, dan metode pemercepatan *aging* (He et al., 2014). Variasi parameter sintesis untuk memanipulasi morfologi dan ukuran kristal MOF meliputi variasi pelarut, sumber logam, konsentrasi nutrien, temperatur, waktu sintesis, dan perbandingan molar reaktan (Ban et al., 2013).

Perbandingan molar ligan dan ion logam merupakan salah satu faktor penting yang mempengaruhi ukuran dan bentuk ZIF-8 (Bao et al., 2013). Tanaka et al. (2013) telah menyintesis ZIF-8 dalam sistem *aqueous* pada temperatur ruang dengan perbandingan molar MeIM (ligan) pada Zn²⁺ (ion logam) mencapai 40-100 (Bao et al., 2013). Pan et al. (2011) dapat menyintesis ZIF-8 dalam sistem *aqueous* pada temperatur ruang. Namun, jumlah MeIM berlebih (perbandingan molar Zn²⁺/MeIM = 1:70) dibutuhkan untuk membuat ZIF-8. Kida et al. (2013)

melaporkan sintesis ZIF-8 dengan luas permukaan dan volum mikropori tinggi ($\sim 0,65 \text{ cm}^3/\text{g}$) pada perbandingan molar MeIM/ Zn^{2+} lebih dari 40. Pembuatan ZIF dengan konsentrasi MeIM yang relatif lebih rendah dilaporkan oleh Gross et al. (2012), dengan penggunaan trietilamin (TEA) sebagai agen pendeprotonasi ligan imidazol. Amina organik seperti n-butilamin, poliamin, trietilamin (TEA) dan piridin dapat ditambahkan ke dalam campuran reaksi sebagai agen pendeprotonasi untuk mengurangi penggunaan ligan organik (Chen et al., 2014), tetapi produk yang dihasilkan memiliki bentuk dan ukuran yang tidak seragam, porositas rendah, serta luas permukaan & volum mikropori ($\sim 0,32 \text{ cm}^3/\text{g}$) lebih kecil daripada ZIF-8 ideal (Bao et al., 2013). Cravillon et al. (2009) telah melaporkan bahwa nanopartikel ZIF-8 ($\sim 50 \text{ nm}$) dapat disintesis pada temperatur ruang dengan ligan penghubung relatif berlebih terhadap sumber seng (1:8) dalam pelarut metanol. Perbandingan molar Zn^{2+} /MeIM dapat ditingkatkan menjadi 1:4. Yao et al. (2013) menemukan bahwa ZIF-8 juga dapat dibuat dari perbandingan molar 1:2 dalam larutan *aqueous* dengan tambahan kopolimer non-ionik tri-blok dan amonium hidroksida. Namun, proses daur ulang surfaktan kopolimer tri-blok tersebut sulit dilakukan setelah pembentukan ZIF-8, sehingga membuat pendekatan sintesis ini tidak efektif dari segi biaya (Chen et al., 2014).

Selain perbandingan molar reaktan, jarang pula ditemukan rancangan metode sintesis ZIF yang memberikan perhatian pada kombinasi media sintesis (pelarut). Dalam kimia koordinasi, media sintesis memainkan peran penting pada sistem supramolekular. Sintesis ZIF telah banyak dikembangkan dengan metode solvothermal dalam pelarut amida (Bustamante et al., 2014). ZIF-8 awalnya disintesis dalam bentuk kristal mikro oleh Park et al. (2006) dengan pelarut dimetil formamida (DMF). Kekurangan dari pelarut organik ini adalah harganya yang relatif mahal, tidak ramah lingkungan, beracun (Bao et al., 2013), dan mudah terbakar (He et al., 2014). Pelarut DMF juga terjebak

dalam pori-pori material karena molekul organik tersebut berukuran lebih besar daripada lubang pada kerangka sodalit (SOD), sehingga penghilangan pelarut DMF melalui proses pertukaran pelarut membutuhkan waktu yang lama (He et al., 2014).

Beberapa ZIF-8 juga telah disintesis dalam bentuk kristal nano dengan metode pengadukan sederhana pada temperatur ruang dalam pelarut metanol. Metanol biasa digunakan sebagai pelarut pada sintesis ZIF-8 karena memiliki diameter kinetik lebih kecil daripada DMF, sehingga pelarut dapat dengan mudah dihilangkan dari jaringan pori-pori (He et al., 2014). Cravillon et al. (2009) telah mengembangkan pembuatan ZIF-8 melalui metode tersebut. ZIF-8 dibuat dari prekursor seng nitrat heksahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dan 2-metilimidazol (MeIM) dengan perbandingan $\text{Zn}^{2+} : \text{MeIM}$ sekitar 1:8. Rasio prekursor tersebut relatif besar jika dibandingkan dengan sintesis dengan pelarut DMF yang umumnya hanya memerlukan prekursor dengan perbandingan $\text{Zn}^{2+} : \text{MeIM}$ sekitar 1:2. Pelarut-pelarut tersebut bersifat polar (protik dan aprotik) dan memiliki kemampuan berbeda untuk melarutkan ion Zn^{2+} , NO_3^- dan ligan organik karena perbedaan konstanta dielektrik, momen dipol, dan volume Van der Waals yang dimiliki kedua pelarut tersebut (Bustamante et al., 2014).

1.2 Perumusan Masalah

Beberapa literatur di atas melaporkan metode-metode sintesis ZIF-8 dengan berbagai perbandingan molar logam-ligan dan pelarut. Sebagian besar penelitian di atas membutuhkan perbandingan molar logam-ligan yang relatif besar, sehingga kurang ekonomis dari segi biaya. Literatur-literatur tersebut juga menunjukkan kelebihan dan kekurangan penggunaan DMF dan metanol sebagai pelarut dalam sintesis ZIF-8. Berdasarkan kondisi tersebut, maka pembuatan dan optimisasi ZIF-8 dari segi perbandingan molar reaktan dan perbandingan kombinasi pelarut

melalui metode sederhana dengan biaya rendah masih menjadi tantangan besar.

1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian ini yaitu awalnya sintesis ZIF-8 dilakukan dengan metode solvothermal dalam media DMF. Sintesis dilakukan pada temperatur 120 °C selama 24 jam. Sintesis ZIF-8 dilakukan lima kali dengan variasi rasio molar logam (Zn^{2+}) : ligan (MeIM) berturut-turut 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:2,5, dan 1:3. Setelah diketahui perbandingan reaktan yang paling optimal, penelitian sintesis ZIF-8 dikembangkan dengan metode solvothermal dalam kombinasi media DMF dan metanol pada suhu 70 °C selama 12 jam. Sintesis ZIF-8 dilakukan lima kali dengan variasi rasio volume pelarut metanol : DMF berturut-turut 30:0, 27:3, 24:6, 21:9, dan 18:12. Seluruh hasil sintesis ZIF-8 dikarakterisasi dengan *X-Ray Diffraction* (XRD), *Fourier Transform Infrared* (FTIR), dan *Scanning Electron Microscopy* (SEM).

1.4 Tujuan Penelitian

Berdasarkan latar belakang dan perumusan masalah diatas, maka tujuan dilakukan penelitian ini adalah untuk mendapatkan material ZIF-8 hasil sintesis metode solvothermal dan mengetahui pengaruh perbandingan molar logam (Zn^{2+}) - ligan (MeIM) pada karakteristik ZIF-8 yang terbentuk. Penelitian ini juga dilakukan untuk mengetahui karakteristik yang dimiliki masing-masing ZIF-8 hasil sintesis dengan variasi perbandingan campuran pelarut DMF dan metanol.

1.5 Manfaat Penelitian

Penelitian tentang sintesis ZIF-8 semakin diperlukan dengan semakin meningkatnya penggunaan material ZIF-8 dalam berbagai bidang. Penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi dan mampu digunakan sebagai referensi dalam sintesis ZIF-8, khususnya pengaruh perbandingan molar logam-ligan dan

perpaduan pelarut pada karakteristik ZIF-8 yang dihasilkan. Sehingga bisa didapatkan kristal ZIF-8 dengan perbandingan reaktan dan kombinasi pelarut yang tepat.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Metal Organic Framework (MOF)*

Sepanjang perkembangan padatan anorganik berpori, pada permulaan tahun 1990 muncul inovasi lain dalam bidang sintesis material berpori dengan molekul organik sebagai penyusun utama strukturnya. *Metal Organic Framework* (MOF) yang tersusun dari ion logam atau gugus ion logam dan jembatan penghubung organik, muncul sebagai rumpun penting pada material berpori (Huo, 2011). *Metal Organic Framework* merupakan material anorganik-organik hibrida baru yang terdiri dari ion logam atau gugus saling berhubungan oleh berbagai macam senyawa organik (Liu et al., 2013). Secara umum, MOF terbentuk melalui penggunaan ion logam transisi sebagai titik pusat dan ligan organik multidentat yang mengandung donor O- atau N- sebagai penghubung (Huo, 2011).

Material *Metal Organic Framework* (MOF, yang dikenal juga dengan PCP), menarik perhatian para saintis dikarenakan tidak hanya topologi molekularnya yang sangat beragam, namun juga berhubungan dengan sifatnya yang unggul, dengan aplikasi yang menjanjikan seperti penyimpan gas, pemisahan molekular pada campuran gas dan cairan, katalisis, terkadang menunjukkan sifat enantioselektifitas, dan sensor untuk kelas molekul khusus. MOF juga dapat didesain sebagai material multifungsional dengan sifat fisis unggul seperti sifat magnetis, luminasi, dan optoelektronik (Feng and Guanhua, 2011).

Pada awal abad ke dua puluh satu, ribuan publikasi menjelaskan MOF dengan topologi, ukuran pori, bentuk, dan sifat yang berbeda. Salah satu strategi sintesis yang berhasil dengan baik adalah sintesis untuk mendapatkan MOF berpori dengan topologi zeolit. Struktur MOF dengan topologi zeolit seperti halnya MTN, ABW, BCT, SOD, dan RHO memiliki pori-pori dan porositas lebih besar daripada zeolit (Huo, 2011).

Penemuan material *Zeolitic Imidazolate Framework* (ZIF) baru-baru ini telah menyediakan material berbasis struktur zeolit sederhana. ZIF dapat dirumuskan dengan $M(\text{Im})_2$ (Im = Imidazolat dan turunannya, M = ion logam berikatan tetrahedral) dan mirip dengan kerangka MO_2 pada zeolit (Huo, 2011).

2.2 Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF)

Kategori MOF yang lain, yakni *Zeolitic Imidazolate Framework* telah disintesis oleh Yaghi et al. Kelas baru MOF ini terbentuk melalui penggantian atom Si dan / atau Al dalam zeolit dengan atom Zn atau Co serta menggantikan jembatan atom O dengan cincin imidazolat. ZIF terdiri atas gugus tetrahedral satuan MN_4 (M = Zn, Co, Cu, dll.) yang secara kovalen bergabung melalui penghubung ligan imidazolat sederhana. Jembatan imidazolat (Im) membuat sudut M-im-M mendekati 145° sesuai dengan sudut Si-O-Si, yang merupakan konfigurasi paling disukai dan biasa ditemukan dalam beberapa zeolit. Maka dari itu, dalam kondisi yang tepat sangat memungkinkan untuk membuat framework berjenis zeolit mikropori dengan ligan imidazolat. Meskipun seluruh komponen tersebut memiliki framework tiga dimensi tak terbatas, namun topologinya tetap berbeda satu sama lain, seperti *zeolitic sodalite* (SOD), *analcime* (ANA), dan *rho* (RHO) (Noro, 2013).

Ukuran pori maupun sifat adsorpsi ZIF dapat disesuaikan melalui perubahan atau modifikasi kimiawi penghubung imidazolat anionik. Lebih dari 90 struktur ZIF telah disintesis. Beberapa darinya memiliki topologi yang sama dengan zeolit, terkadang memiliki struktur kristal yang sebelumnya belum pernah dilaporkan pada zeolit. Penelitian terbaru menunjukkan bahwa ZIF memiliki sifat penyaring molekular yang mirip dengan zeolit. Selain itu, keberadaan penghubung imidazolat dalam kerangka ZIF membuat material ini lebih hidrofobik daripada zeolit aluminosilikat (Zhang et al., 2012). *Zeolitic Imidazolate Framework* juga memiliki ukuran pori yang dapat diatur dan memiliki fungsionalitas kimiawi. Selain itu, ZIF memiliki

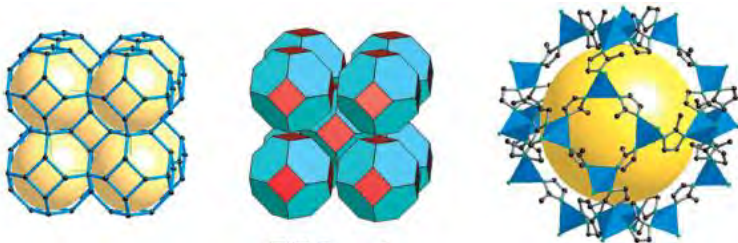
stabilitas kimia yang luar biasa dan keragaman struktur yang kaya (Ordoñez et al., 2010).

Sebagai sub-bagian dari *Metal Organic Framework* (MOF), *Zeolitic Imidazolate Framework* (ZIF) memiliki struktur pola teratur, dengan kerangka hibrida yang mengandung ion logam anorganik yang berkoordinasi dengan ligan imidazol/imidazolat organik. Keberadaan ligan organik dalam struktur ZIF menjadikannya memiliki kemampuan pengaturan kimia yang berguna untuk beberapa aplikasi, seperti penyimpanan gas, pemisahan, katalisis, dan sensor kimia (Feng and Guanhua, 2011).

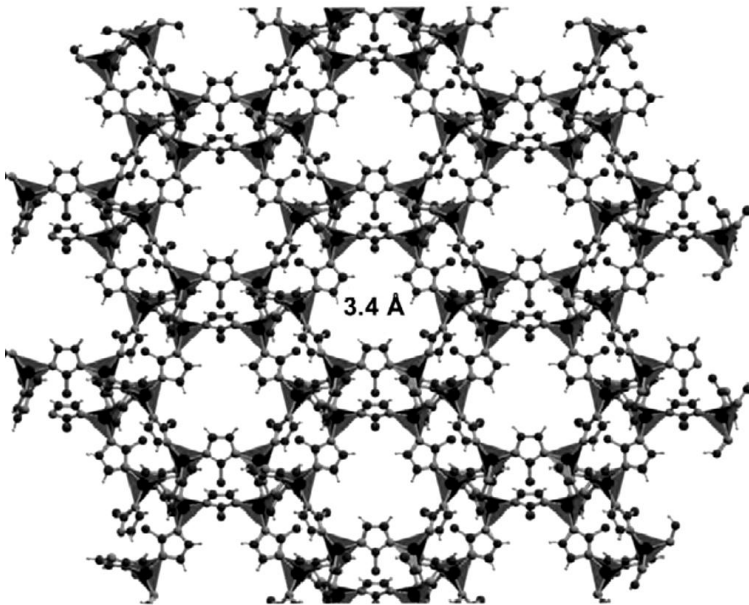
2.3 Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8)

Diantara ZIF yang ada, ZIF-8 adalah struktur yang secara luas telah diteliti. ZIF-8 tersusun dari atom Zn yang terkoordinasi secara tetrahedral dengan 2-metilimidazolat (MeIM), membentuk rumus $\text{Zn}(\text{MeIM})_2$. ZIF-8 menunjukkan topologi sodalite (SOD) (Gambar 2.1) yang dibentuk oleh empat dan enam anggota cincin gugus ZnN_4 dengan diameter rongga dalam sebesar 1,16 nm, terhubung oleh jendela berukuran 0,34 nm yang dapat menyerap molekul-molekul gas kecil, seperti hidrogen dan karbondioksida (Zhu et al., 2013).

Lima anggota cincin imidazolat membentuk suatu kerangka melalui penghubung Zn(II) pusat menuju atom N pada posisi 1,3 pada cincin. Sudut 145° dibentuk oleh ikatan logam-imidazolat-logam yang serupa dengan sudut ikat Si-O-Si pada beberapa zeolit (Gambar 2.2) (Ordoñez et al., 2010). Tidak seperti zeolit sodalit, yang ukuran porinya terlalu kecil untuk digunakan sebagai adsorben selektif, ZIF-8 memiliki sangkar enam cincin dengan ukuran celah (3.4 \AA) yang tertutup untuk ukuran molekul beberapa gas (misalnya H_2 , CO_2 , O_2 , N_2 , C_2H_4 , C_3H_6 , C_2H_6 , C_3H_8 , CH_4 , dll.). Selain itu, tidak seperti zeolit dengan kerangka yang kaku dan ukuran pori stabil, kerangka ZIF-8 sangat fleksibel untuk memungkinkan adsorpsi molekul dengan ukuran lebih dari 3.4 \AA (Zhang et al., 2012)



Gambar 2.1 Struktur kristal tunggal ZIF-8 (Park et al., 2006)



Gambar 2.2 Struktur ZIF-8 yang dikalkulasi dari data kristalografi menggunakan software Materials Studio® (Ordoñez et al., 2010)

2.4 Sintesis ZIF-8

Berbagai metode sintesis untuk mendapatkan material MOF telah dilakukan, seperti metode evaporasi pelarut, difusi, hidrotermal atau solvotermal, gelombang mikro, dan ultrasonik. Metode hidrotermal dan solvotermal merupakan pendekatan penting untuk mendapatkan MOF. Metode ini memanfaatkan penggabungan produk dari prekursor terlarut maupun tak-terlarut. MOF dalam jumlah besar telah dibuat melalui metode hidrotermal dan solvotermal (Feng and Guanhua, 2011).

Jaringan zeolit merupakan topologi yang paling penting dalam material mikropori. Tiga MOF bertipe zeolit diantaranya adalah $\{[\text{Zn}(\text{mim})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{Zn}(\text{eim})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, dan $\{[\text{Zn}(\text{eim/mim})_2] \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}\}_n$ (mim = 2-metilimidazolate dan eim = 2-etilimidazolate), telah disintesis melalui metode difusi fasa cair. Di bawah kondisi yang tepat, maka sangat memungkinkan untuk membuat framework bertipe zeolit mikropori dengan ligan imidazolat. Meskipun semua senyawa tersebut mempunyai kerangka tiga dimensi yang tidak terbatas, topologinya tetap berbeda satu sama lainnya. Melalui modifikasi sederhana pada posisi koordinat tertentu, maka orientasi dari polihedral koordinasi logam yang berdekatan dapat diatur. Sejak laporan tersebut dipublikasikan, banyak kerangka logam-imidazolat berpori (yang biasa dikenal dengan *Zeolitic Imidazolate Framework* (ZIF)) telah disintesis dan dikarakterisasi secara sistematis. (Noro, 2013).

Sintesis MOF umumnya berkaitan dengan reaksi solvotermal komponen dalam suatu pelarut polar bertitik didih tinggi seperti N,N-dimetilformamida (DMF), terkadang juga dengan tambahan pelarut. Campuran reaksi biasanya dipanaskan baik di atas *hotplate* atau dalam oven di bawah kondisi statis (tanpa getaran), yang mengakibatkan bergabungnya logam dan komponen organik membentuk perluasan kerangka. Hasilnya terlihat sebagai kristal tunggal atau serbuk mikro-kristalin setelah jangka waktu 1-3 hari. Pembentukan kristal berkualitas baik dapat bergantung banyak pada parameter-parameter reaksi, seperti temperatur dan

waktu, konsentrasi, stoikiometri reaktan, komposisi pelarut, dan pH larutan (Sumida and Arnold, 2011).

2.4.1 Metode Solvothermal

Metode sintesis hidrotermal merujuk pada sintesis melalui reaksi kimia dalam larutan *aqueous* di atas titik didih air, sedangkan solvothermal dalam larutan *non-aqueous* pada temperatur yang relatif tinggi. Saat ini, para kimiawan umumnya menghubungkan sintesis hidrotermal atau solvothermal sebagai sintesis melalui reaksi kimia suatu zat dalam larutan *aqueous* yang tertutup dan dipanaskan pada temperatur sekitar 100-1000° C dan tekanan 1-100 Mpa. Secara normal, reaksi hidrotermal dan solvothermal dilakukan dalam wadah tertutup khusus atau *autoclave* bertekanan tinggi di bawah pelarut berkondisi subkritis atau superkritis. Penelitian tentang sintesis hidrotermal dan solvothermal utamanya terfokus pada reaktivitas reaktan, keteraturan kondisi dan reaksi sintesis, dan hubungannya dengan struktur dan sifat produk (Feng and Guanhua, 2011).

Metode sintesis hidrotermal dan solvothermal merupakan cabang penting dalam sintesis senyawa anorganik. Pada tahun 2008, Banerjee et al. membuat 25 *Zeolitic Imidazolate Frameworks* (ZIF) berbeda melalui pendekatan *high throughput* dengan metode solvothermal. Seluruh ZIF disintesis menggunakan peralatan sintetik *high-throughput* dengan memanfaatkan pelat kaca berkualitas baik sebagai tempat reaksi. Prosedur percobaan untuk sintesis ZIF mereka, secara umum dapat dijelaskan sebagai berikut: larutan imidazol dalam DMF/DEF dan larutan garam logam terhidrasi (biasanya nitrat) dalam DMF/DEF digunakan sebagai larutan stok. Larutan stok garam logam ditambahkan ke dalam larutan stok imidazol. Setelah pelat kaca diisi campuran larutan stok yang disalurkan melalui *handler liquid* terprogram, selanjutnya pelat kaca ditutup dengan lembaran politetrafluoroetilen (PTFE), dan dikencangkan dengan penjepit logam, kemudian dipanaskan dalam oven dan dibiarkan bereaksi secara solvothermal selama 24-96 jam. Semua struktur ZIF

tersebut memiliki kerangka tetrahedral (Feng and Guanghua, 2011).

2.4.2 Media Reaksi dalam Sintesis ZIF-8

Media reaksi dalam sintesis solvotermal adalah berbagai pelarut organik. Berbagai pelarut organik dengan sifat berbeda menawarkan wadah lebih banyak bagi material baru. Dalam sintesis solvotermal, pelarut organik tidak hanya menyediakan media reaksi, namun juga melarutkan atau melarutkan sebagian reaktan membentuk kompleks pelarut-reaktan, yang akan mempengaruhi kecepatan reaksi kimia. Sebagai tambahan, pelarut organik juga dapat mempengaruhi konsentrasi dan keadaan spesi aktif reaktan, yang akhirnya dapat mengubah proses reaksi. Pertimbangan pertama dalam memilih suatu molekul organik sebagai pelarut adalah aturan yang berperan dalam sintesis. Sejauh ini, beberapa lusin alkohol telah digunakan dalam sintesis solvotermal. Klasifikasi pelarut organik biasanya berdasarkan parameter molekular makroskopik & mikroskopik, dan parameter polar pelarut empiris suatu senyawa, seperti berat molekul (M_r), densitas (d), titik leleh (t_l), titik didih (t_d), volume molekul, panas evaporasi, konstanta dielektrik (ϵ), momen dipol (m), dan polaritas pelarut E_N^T . Di antara parameter ini, polaritas pelarut, yang didefinisikan sebagai jumlah interaksi pelarut dan zat terlarut termasuk gaya Coulomb, gaya induksi, gaya dispersi, ikatan H, dan gaya transport muatan, merupakan salah satu kunci untuk mendeskripsikan sifat pelarutan suatu pelarut (Feng and Guanghua, 2011).

Sintesis solvotermal dalam larutan DMF atau dietil formamida (DEF) merupakan suatu metode yang efektif untuk mendapatkan kristal tunggal MOF berkualitas baik, dengan ligan tipe karboksilat dan imidazolat. DMF dan DEF mudah mengalami hidrolisis di udara, membentuk asam format dan HNR_2 ($R = \text{Metil}$ dan Etil). Amina yang terbentuk dapat meningkatkan deprotonasi asam karboksilat dan imidazol, serta menyebabkan karboksilat

dan imidazolat yang memiliki kemampuan untuk menjembatani logam pusat (Noro, 2013).

Di sisi lain, ZIF-8 juga telah disintesis dalam bentuk nano kristal melalui metode pengadukan sederhana pada temperatur ruang dalam media metanol. Cravillon et al. (2009) telah melaporkan bahwa nanopartikel ZIF-8 (~50 nm) dapat disintesis pada temperatur ruang dengan ligan penghubung relatif berlebih terhadap sumber seng (1:8) dalam pelarut metanol. Metanol biasa digunakan sebagai pelarut pada sintesis ZIF-8 karena memiliki diameter kinetik lebih kecil daripada DMF, sehingga pelarut dapat dengan mudah dihilangkan dari jaringan pori-pori (He et al., 2014).

2.4.3 *Post-Synthetic Modification* (PSM)

Post-synthetic modification permukaan berpori (tanpa merusak struktur kerangkanya) setelah pembentukan MOF merupakan tugas selanjutnya untuk mendapatkan ruang yang cukup memadai bagi molekul tamu. Empat tipe *post-synthetic modification* yang dikenal untuk mengatur pori yakni: (1) modifikasi ligan organik, (2) pengenalan unit yang mengandung logam (3) penggabungan molekul organik netral, dan (4) penggantian kation (Noro, 2013).

Strategi terbaru telah dikembangkan untuk memperkenalkan pusat logam katalitik melalui *post-synthetic modification* pada kerangka berpori (Noro, 2013).

Dalam kasus struktur berpori, kekosongan dalam kristal awalnya terisi molekul pelarut yang harus dihilangkan untuk mengaktifkan material agar dapat mengakomodasi molekul tamu. Metode ini umumnya dilakukan melalui perendaman kristal dalam pelarut non-koordinasi volatil selama satu atau dua hari, yang diikuti dengan pengosongan kristal di bawah kondisi vakum untuk menghilangkan pelarut volatil tersebut dari pori-pori kristal (Sumida and Arnold, 2011).

2.5 Karakteristik ZIF-8

ZIF-8 memiliki *space group* kubus dengan dimensi satuan sel sebesar 16,32 Å. Struktur pori ZIF-8 sebagian besar mikropori, dan ukuran porinya sekitar 1,0-1,2 nm. ZIF-8 memiliki luas permukaan yang tinggi. Beberapa sampel ZIF dengan luas permukaan mulai dari 1300 sampai 1810 m²/g telah dilaporkan sebelumnya. Pada hasil analisis termogravimetri ZIF-8, terdapat sedikit penurunan berat ketika temperatur pemanasan kurang dari 400°C, menunjukkan bahwa ZIF-8 stabil hingga 400°C. Hal ini juga dibuktikan oleh hasil DTA ZIF-8. Menurut hasil TPD-CO₂ dan TPD-NH₃, baik pusat aktif asam maupun pusat aktif basa, terdapat pada permukaan ZIF-8. Konsentrasi sisi asam katalis ZIF-8 sebesar 0,675 mmol/g, sedangkan konsentrasi sisi basanya sebesar 4,375 µmol/g. Ciri-ciri morfologi (kristal bermuka heksagonal) ZIF-8 yang didapatkan dari *Scanning Electron Microscopy* (SEM) rata-rata memiliki ukuran kristal sekitar 200-270 nm (Zhu et al., 2013).

Penelitian mengenai adsorpsi gas, stabilitas termal & kimiawi dari dua bentuk dasar ZIF [Zn(mim)₂]_n (ZIF-8) dan [Zn(phim)₂]_n (phim = benzimidazolat, ZIF-11), menunjukkan porositas permanen (luas permukaan spesifik Langmuir = 1810 m²g⁻¹), stabilitas termal yang tinggi (mencapai 823 K), dan daya tahan yang luar biasa terhadap air alkali dan pelarut organik mendidih (Noro, 2013).

2.6 Aplikasi ZIF-8

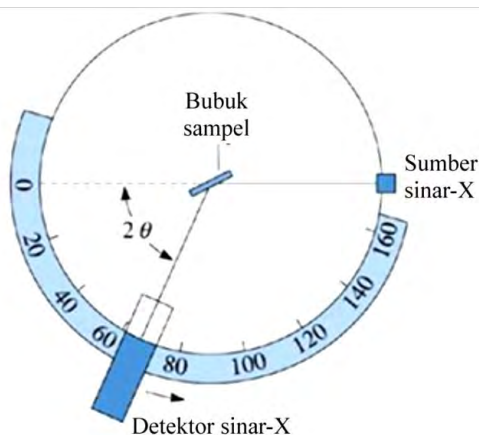
Pada beberapa ZIF dengan topologi *sodalite*, seperti ZIF-8, sangat menarik perhatian karena stabilitas kelembapan dan stabilitas termal yang tinggi (> 673 K) dibandingkan dengan struktur MOF yang lain (He et al., 2013). ZIF-8 juga menunjukkan luas permukaan yang tinggi, yakni 1300–1600 m²/g (Ordoñez et al., 2010). ZIF-8 telah dicoba untuk adsorpsi gas penyimpanan hidrogen, iodin, beberapa senyawa organik, dan sebagai membran pemisah gas, serta sebagai pengisi anorganik membran polimer untuk meningkatkan kemampuan

pemisahannya. ZIF-8 juga dicoba sebagai katalis heterogen untuk kondensasi Knoevenagel, sikloadisi, oksidasi (Cho et al., 2013), transesterifikasi minyak nabati, dan dehidrogenasi dimetilamin boran (Zhu et al., 2013).

2.7 Karakterisasi ZIF-8

2.7.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

Sinar X merupakan radiasi elektromagnetik dengan panjang gelombang sekitar 100 pm yang dihasilkan dari penembakan logam dengan elektron tinggi (Atkins, 1999). Fluoresensi sinar-X merupakan proses berpendarnya suatu benda bila dikenai sinar-X; bahan benda itu dapat digunakan sebagai detektor sinar-X, misalnya zink sulfida atau kadmium sulfida. Metode ini dapat mengukur komposisi dan ketebalan untuk tiap-tiap lapisan individu dari film dengan lapisan yang banyak (*multiple-layer*). Batas pengukuran sampel secara normal sampai konsentrasi 0,1% (Brundle et al., 1992). Diagram proses kerja alat difraksi sinar-X ditunjukkan dalam Gambar 2.3.



Gambar 2.3 Diagram alat difraksi sinar-X (Rakhmatullah et al., 2007)

Prinsip kerja dari alat *X-ray Diffractometer* (XRD) adalah difraksi gelombang sinar X yang mengalami hamburan setelah bertumbukan dengan atom kristal. Pola difraksi yang dihasilkan merepresentasikan struktur kristal sampel. Melalui analisa pola difraksi dapat ditentukan parameter kisi, ukuran kristal, dan identifikasi fasa kristalin. Jenis material sampel dapat ditentukan dengan membandingkan hasil XRD dengan katalog hasil difaksi berbagai macam material.

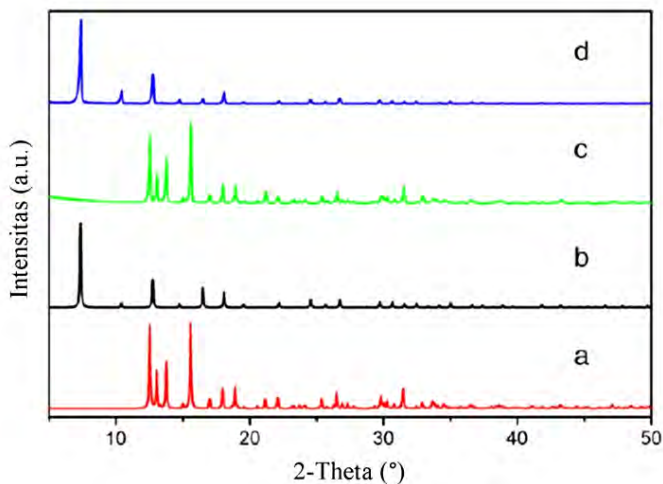
Metode yang biasa dipakai dalam analisa XRD adalah memplot intensitas difraksi XRD terhadap sudut difraksi 2θ . Intensitas akan meninggi pada nilai 2θ yang mengalami difraksi. Intensitas tinggi tersebut dalam grafik terlihat membentuk puncak-puncak pada nilai 2θ tertentu. Pelebaran puncak bisa diartikan material benar-benar amorf, butiran sangat kecil dan bagus, atau material memiliki ukuran kristal sangat kecil melekat dengan struktur matriks yang amorf. Melalui lebar puncak pada grafik XRD, ukuran kristal yang terbentuk dapat dihitung menggunakan persamaan Scherrer (2.1).

$$L_{ave} = \frac{k\lambda}{Bo \cos \theta} \quad (2.1)$$

L_{ave} adalah ukuran kristal, k adalah konstanta, Bo adalah lebar puncak pada setengah maksimum (*Full Width Half Maximum*, FWHM) dan θ adalah sudut difraksi (Rakhmatullah et al., 2007).

Pola XRD diukur untuk menguji kristalinitas dan kemurnian fasa suatu produk. Berikut ini hasil pengukuran XRD dari ZIF-8 yang disintesis dalam beberapa metode. Sampel yang didapatkan dari proses hidrotermal menunjukkan kerangka *dia*(Zn), suatu kerangka tiga dimensi menyerupai topologi *dia*. Puncak-puncak difraksi antara simulasi (a) dan sampel percobaan (b) sangat cocok pada posisi yang bersesuaian. Akan tetapi, pola difraksi sampel yang didapatkan dari iradiasi gelombang mikro (d) lebih sesuai dengan pola simulasi ZIF-8, yang menunjukkan bahwa ini merupakan fasa murni ZIF-8. Pelebaran puncak teramati dari pola

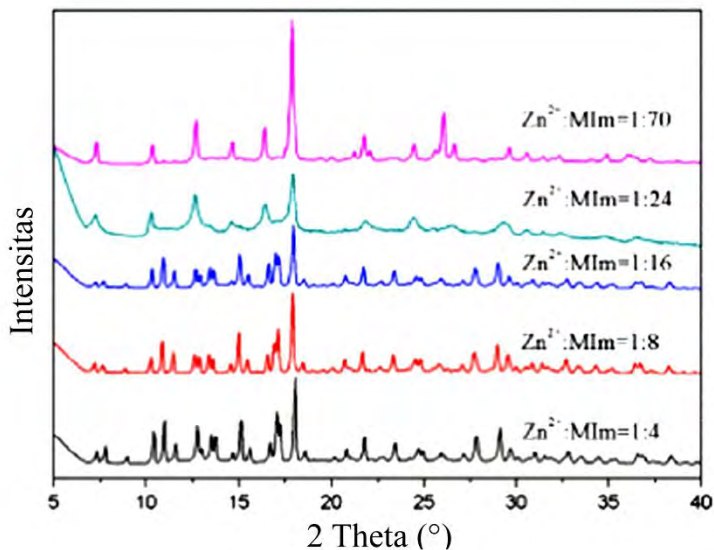
XRD (Gambar 2.4), yang menunjukkan ukuran kristal lebih kecil dibandingkan dengan laporan literatur (Bao et al., 2013).



Gambar 2.4 Pola XRD produk ZIF-8: (a) simulasi dari struktur kristal *dia*(Zn), (b) simulasi dari struktur kristal ZIF-8, (c) produk hidrotermal, (d) produk iradiasi gelombang mikro (Bao et al., 2013)

Berikut ini juga ditampilkan pola XRD produk ZIF-8 hasil sintesis dalam sistem *aqueous* murni dengan perbandingan molar Zn^{2+} /MIm mulai dari $\frac{1}{4}$ hingga $\frac{1}{70}$ (Gambar 2.5). Tampak jelas bahwa ketika perbandingan molar Zn^{2+} /MIm lebih tinggi dari 1:24 (berkisar antara 1:4 hingga 1:16), pola XRD yang dihasilkan oleh produk tersebut menunjukkan puncak-puncak difraksi yang rumit. Puncak-puncak tersebut dapat dikaitkan dengan adanya $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, dan kompleks hidratnya bersama dengan beberapa fasa tak diketahui, yang sesuai dengan pengamatan Tanaka et al. (2013). Sangat menarik untuk dicatat bahwa tidak terdeteksi adanya struktur *dia*(Zn) padat dalam sampel tersebut

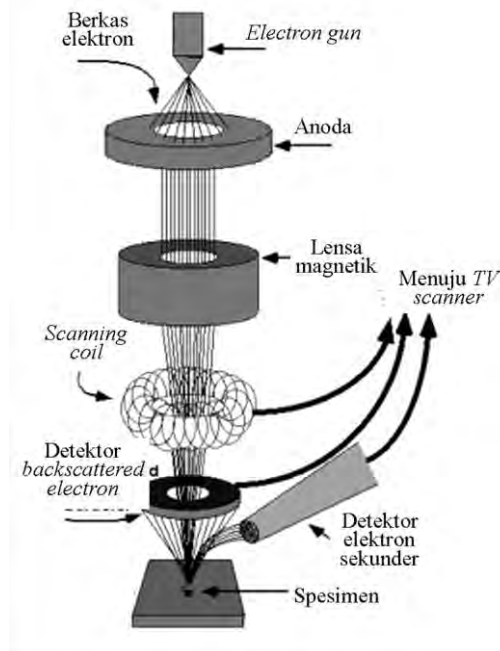
meskipun terdapat kelebihan MIm dalam campuran sintesis, yang berbeda dari laporan-laporan sebelumnya. Akan tetapi, ketika perbandingan molar $\text{Zn}^{2+}/\text{MIm}$ berkisar antara 1/24 hingga 1/70 dalam sistem *aqueous* murni, produk sintesis menunjukkan struktur bertipe sodalit (SOD) dalam pola XRDnya. Pola ini sangat sesuai dengan pengamatan-pengamatan sebelumnya. Lebih dari itu, peningkatan temperatur sintesis dapat membantu meningkatkan intensitas puncak difraksi XRD, namun tidak dapat menyebabkan pembentukan beberapa fasa-fasa baru. Tampak jelas bahwa temperatur sintesis tidak berpengaruh nyata pada pembentukan material ZIF-8 dalam sistem *aqueous* murni (Chen et al., 2014).



Gambar 2.5 Pola XRD sampel ZIF-8 hasil sintesis dalam sistem *aqueous* murni dengan konsentrasi MIm berbeda (Chen et al., 2014)

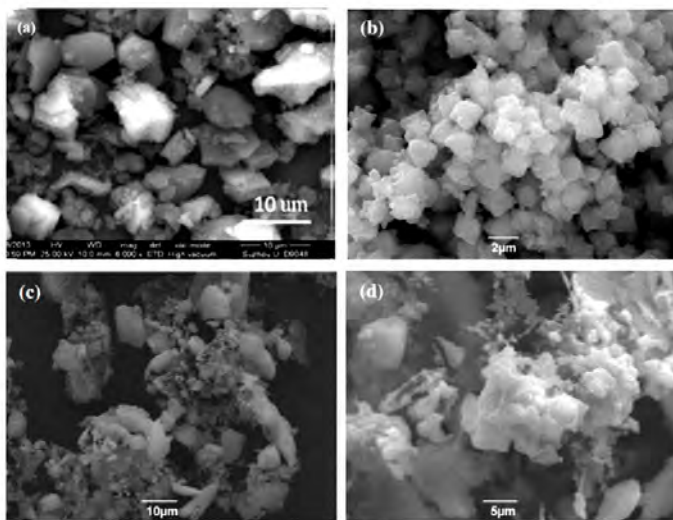
2.7.2 Scanning Electron Microscopy (SEM)

SEM merupakan pencitraan material dengan memanfaatkan prinsip mikroskopi. Mirip dengan mikroskop optik, yang menggunakan cahaya sebagai sumber pencitraan, SEM menggunakan elektron sebagai sumber pencitraan dan medan elektromagnetik sebagai lensanya. Filamen yang digunakan umumnya adalah tungsten atau lanthanum heksaborida (LaB_6). Bagian *Scanning coil*, akan mendeleksikan berkas elektron menjadi sekumpulan *array* (berkas yang lebih kecil), disebut *scanning beam* dan selanjutnya lensa obyektif (magnetik) akan memfokuskannya pada permukaan sampel (Rakhmatullah et al., 2007). Diagram alat *Scanning Electron Microscope* ditampilkan dalam Gambar 2.6)



Gambar 2.6 Diagram *Scanning Electron Microscope* (Rakhmatullah et al., 2007)

Elektron kehilangan energi pada saat bertumbukan dengan atom material, akibat hamburan dan absorpsi pada daerah interaksi dengan kedalaman 100 nm hingga 2 μm . Hal ini membuat material akan meradiasikan pancaran meliputi sinar-X, elektron Auger, *back-scattered electron* serta elektron sekunder. Pada instrumen SEM, sinyal yang diolah adalah hasil deteksi dari elektron sekunder yang merupakan elektron yang berpindah dari permukaan sampel material. SEM digunakan untuk mengetahui struktur mikro suatu material yakni, tekstur, morfologi, komposisi dan informasi kristalografi permukaan partikel sampel. Morfologi yang diamati oleh instrumen SEM berupa bentuk, ukuran dan susunan partikel sampel (Rakhmatullah et al., 2007).



Gambar 2.7 Gambar SEM produk ZIF-8: (a) produk hidrotermal (Bao et al., 2013), (b-d) sampel ZIF-8 hasil sintesis dalam sistem *aqueous* murni dengan konsentrasi MIm berbeda. Perbandingan molar Zn^{2+} /MIm berturut-turut (b) 1:16; (c) 1:24; (d) 1:70 (Chen et al., 2014)

Sampel ZIF-8 yang dibuat di bawah kondisi hidrotermal menunjukkan bentuk tak beraturan dan ukuran yang beragam. Kebanyakan berbentuk balok dan terlihat sangat padat (Bao et al., 2013).

Morfologi produk ZIF-8 yang disintesis dalam larutan *aqueous* dengan konsentrasi MIm berbeda, dideteksi melalui gambar SEM (Gambar 2.7). Produk tersebut menunjukkan morfologi partikel tidak beraturan yang berbeda dengan laporan beberapa literatur. Hal ini bisa disebabkan berkaitan dengan fakta bahwa kelebihan jumlah MIm dapat mende protonasi MIm lainnya dalam sintesis ZIF dan air yang bersifat polar dapat menghambat perubahan bentuk kristal menjadi bentuk dodekahedral rhombik (Chen et al., 2014).

2.7.3 Fourier Transform - Infra Red (FT-IR)

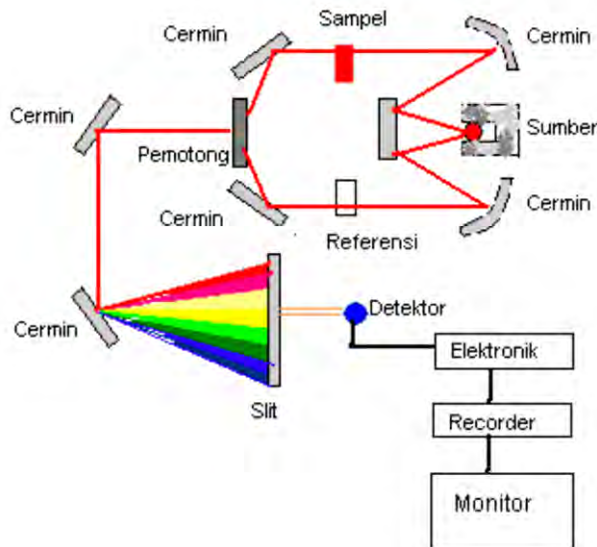
Spektroskopi infra merah (FTIR) dipakai untuk mengetahui adanya gugus kompleks dalam senyawa, tetapi tidak mampu menentukan unsur-unsur penyusunnya. Pada instrumen FTIR, radiasi infra merah dilewatkan pada sampel. Sebagian radiasi sinar infra merah diserap dan sebagian lainnya diteruskan oleh sampel. Apabila frekuensi dari suatu vibrasi sama dengan frekuensi radiasi infra merah yang langsung menuju molekul, maka molekul akan menyerap radiasi tersebut. Spektrum yang dihasilkan oleh instrumen ini menggambarkan penyerapan dan transmisi molekuler. Transmisi ini akan membentuk suatu sidik jari molekuler suatu sampel. Tidak ada dua struktur molekuler unik yang menghasilkan spektrum infra merah yang sama (Kencana, 2009)

Jumlah energi yang diperlukan untuk meregangkan suatu ikatan antar atom tergantung pada tegangan ikatan dan massa atom yang terikat. Bilangan gelombang suatu serapan dihitung dengan persamaan yang diturunkan dari Hukum Hooke (persamaan 2.2).

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \left[\frac{f(m_1+m_2)}{m_1.m_2} \right]^{1/2} \quad (2.2)$$

Persamaan Hooke tersebut menghubungkan bilangan gelombang dari vibrasi regangan (ν) terhadap konstanta gaya ikatan (f) dan massa atom (dalam gram) yang digabungkan oleh ikatan antar atom (m_1 dan m_2). Konstanta gaya adalah ukuran tegangan dari suatu ikatan. Persamaan tersebut menunjukkan bahwa ikatan yang lebih kuat dan atom yang lebih ringan menghasilkan frekuensi yang lebih tinggi. Frekuensi vibrasi berbanding terbalik dengan massa atom sehingga vibrasi atom yang lebih berat teramati pada frekuensi yang lebih rendah (Bruice, 2001).

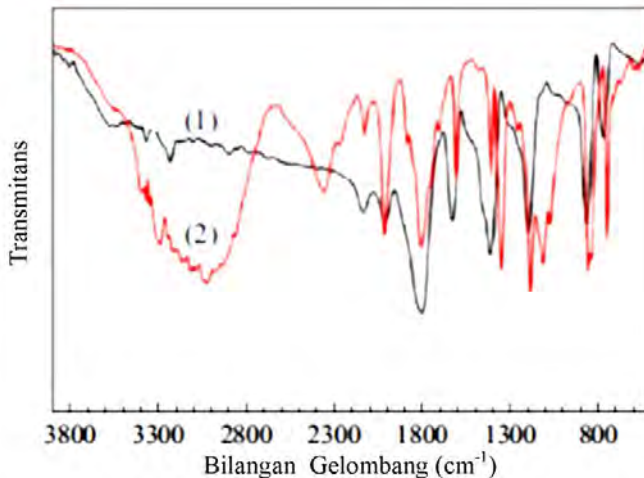
Pancaran radiasi infra merah pada umumnya mengacu pada bagian spektrum elektromagnetik yang terletak di antara daerah sinar tampak dan daerah gelombang mikro. Sebagian besar penggunaannya terbatas di daerah antara 4000 cm^{-1} - 666 cm^{-1} ($2,5\text{-}15,0\text{ }\mu\text{m}$) (Silverstein and Bassler, 1967).



Gambar 2.8 Skema IR

Teknik pemrosesan data seperti Fourier Transform Infra Red (FTIR) memberikan informasi dalam hal kimia, seperti struktur & konformasi pada polimer & polipaduan, perubahan induksi tekanan, dan reaksi kimia. Dalam teknik ini padatan diuji dengan cara merefleksikan sinar infra merah yang melalui tempat kristal sehingga terjadi kontak dengan permukaan sampel. Sensitivitas FTIR mencapai 80-200 kali lebih tinggi daripada instrumentasi dispersi standar karena resolusinya lebih tinggi (Kroschwitz, 1990).

Teknik pengoperasian instrumen FTIR berbeda dengan spektrofotometer infra merah. Pada instrumen FTIR, interferometer Michelson dipakai sebagai pengganti monokromator yang terletak di depan monokromator. Interferometer ini memberikan sinyal ke detektor sesuai dengan intensitas frekuensi vibrasi molekul yang berupa interferogram (Bassler, 1986).



Gambar 2.9 Spektra FT-IR ZIF-8 (1) dan 2-metilimidazol (2) (Nguyen et al., 2012)

Hasil spektra FT-IR ZIF-8 menunjukkan perbedaan yang signifikan dibandingkan penghubung 2-metilimidazol (Gambar 2.9). Dalam spektra FT-IR dari 2-metilimidazol terdapat pita serapan yang tinggi dan lebar dari 3400 sampai 2200 cm^{-1} dengan puncak maksimum pada 2659 cm^{-1} yang menunjukkan ikatan hidrogen N-H-N. Resonansi antara vibrasi tekuk keluar bidang N-H-N dan vibrasi ulur N-H teramati pada 1846 cm^{-1} . Pita absorpsi ini tidak terlihat pada spektra ZIF-8, menegaskan bahwa penghubung 2-metilimidazol terdeprotonasi seluruhnya selama pembentukan struktur ZIF (Nguyen et al., 2012)

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini diantaranya adalah gelas beaker, gelas vial, kaca arloji, botol timbang, spatula, pipet volum, pipet tetes, pro pipet, corong, *hotplate magnetic stirrer*, oven, termometer, labu vakum, klem dan statif. Peralatan ukur terdiri dari neraca analitis, difraktometer PANalytical Xpert Pro MPD dengan sumber radiasi $\text{CuK}\alpha$, spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR) Shimadzu *Instrument Spectrum One 8400S*, dan instrumen *Scanning Electron Microscope* Zeiss EVO® MA 10.

3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah padatan seng nitrat heksahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich, >99,0%), 2-metilimidazol (H-MeIM) (Sigma-Aldrich, 99%), *N,N'*-dimetilformamida (DMF) (Merck, *for analysis*), dan metanol (MeOH) (Merck, *for analysis*). Semua bahan digunakan tanpa pemurnian lebih lanjut.

3.2 Prosedur

3.2.1 Sintesis ZIF-8

3.2.1.1 Pengaruh Perbandingan Logam-Ligan

Kristal ZIF-8 disintesis dengan metode solvotermal dalam media DMF pada kondisi optimum, mengacu pada prosedur yang telah dilakukan oleh Kurniansyah (2013) dan Sulistiyo (2013).

Dalam preparasinya, campuran padatan seng nitrat heksahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dan 2-metilimidazol (H-MeIM) dilarutkan dalam 30 mL *N,N'*-dimetilformamida (DMF) yang kemudian dipindah ke dalam vial 50 mL. Vial tersebut ditutup rapat dan diaduk dengan pengaduk magnetik selama 20 menit. Selanjutnya, campuran dipanaskan dengan laju $5^\circ\text{C}/\text{menit}$ hingga

120°C dalam oven terprogram yang ditahan selama 24 jam, kemudian didinginkan hingga temperatur kamar. Setelah penghilangan cairan induk dari campuran, ke dalam vial ditambahkan sekitar 15 mL MeOH dan dibiarkan selama dua hari dengan penggantian tiap harinya. Endapan kristal berwarna kuning pucat dikumpulkan dari dinding vial dan dikeringkan di bawah kondisi vakum pada 80 °C hingga kristal kering.

Variasi percobaan dilakukan lima kali dengan komposisi bahan ditunjukkan dalam tabel di bawah ini. Hasil sintesis berturut-turut dinotasikan dengan ZIF-8(1:1), ZIF-8(1:1,5), ZIF-8(1:2), ZIF-8(1:2,5), dan ZIF-8(1:3).

Tabel 3.1 Komposisi kimia larutan prekursor

Kode Sampel	Seng nitrat heksahidrat (mmol)	2-metilimidazol (mmol)	DMF (mL)
ZIF-8(1:1)	8	8	30
ZIF-8(1:1,5)	8	12	30
ZIF-8(1:2)	8	16	30
ZIF-8(1:2,5)	8	20	30
ZIF-8(1:3)	8	24	30

3.2.1.2 Pengaruh Perbandingan Pelarut

Untuk mengetahui pengaruh penggunaan perpaduan pelarut dan jumlah perbandingan pelarut pada karakteristik ZIF-8 yang dihasilkan, percobaan juga dilakukan melalui metode serupa dalam media DMF dan metanol pada kondisi optimum, mengacu pada prosedur yang telah dilakukan oleh Kurniansyah (2013) dan Alifah (2013).

Dalam preparasinya, padatan kristal seng nitrat heksahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 8 mmol) yang telah dilarutkan dalam setengah bagian metanol (MeOH), dicampur dengan 2-Metilimidazol (H-MeIM, 32 mmol) yang telah dilarutkan dalam setengah bagian sisa metanol. Selanjutnya ditambahkan *N,N'*-Dimetilformamida (DMF) dan dipindahkan ke dalam vial. Vial tersebut ditutup rapat dan diaduk. Selanjutnya, campuran dipanaskan dengan laju

5°C/menit hingga 70°C dalam oven terprogram yang ditahan selama 12 jam. Langkah selanjutnya larutan didinginkan hingga temperatur kamar. Endapan yang terbentuk kemudian didekantasi dan ditambahkan MeOH dan dibiarkan selama dua hari dengan penggantian tiap harinya. Sisa pelarut dihilangkan melalui pemanasan pada 70 °C dalam kondisi vakum hingga kering.

Variasi percobaan juga dilakukan lima kali dengan komposisi bahan ditunjukkan dalam tabel di bawah ini. Hasil sintesis berturut-turut dinotasikan dengan ZIF-8(30:0), ZIF-8(27:3), ZIF-8(24:6), ZIF-8(21:9), dan ZIF-8(18:12).

Tabel 3.2 Komposisi kimia larutan prekursor

Kode Sampel	Seng nitrat heksahidrat (mmol)	2-Metilimidazol (mmol)	Metanol (mL)	DMF (mL)
ZIF-8(30:0)	8	32	30	0
ZIF-8(27:3)	8	32	27	3
ZIF-8(24:6)	8	32	24	6
ZIF-8(21:9)	8	32	21	9
ZIF-8(18:12)	8	32	18	12

3.2.2 Karakterisasi ZIF-8

3.2.2.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

Sampel ZIF-8 hasil sintesis dihaluskan dan ditempatkan pada *holder* yang telah disediakan. Selanjutnya sampel disinari dengan sinar-X dengan sumber sinar Cu K α , dengan skala 2 θ sebesar 5-25°. Data yang diperoleh dari difraktogram yaitu posisi puncak (2 θ), harga *d-spacing* dan intensitas puncak difraksi, yang kemudian dicocokkan dengan data-data difraksi ZIF-8 yang telah ada.

3.2.2.2 Spektrofotometer *Fourier Transform Infa Red* (FTIR)

Padatan ZIF-8 dicampurkan ke dalam KBr dengan perbandingan sampel : KBr = 1: 99. Sampel dan KBr digerus menggunakan mortar agate hingga halus dan tercampur rata.

Selanjutnya diambil beberapa mg untuk dicetak menjadi pelet. Pelet yang telah terbentuk ditempatkan pada holder dan dianalisis dengan FT-IR pada daerah bilangan gelombang $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.

3.2.2.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Sampel ZIF-8 yang akan diamati ditempatkan dalam holder secara menyebar yang ditempelkan pada *double sided sticky tape* karbon, kemudian dilanjutkan dengan penghembusan untuk menghilangkan debu. Selanjutnya diamati morfologinya dengan pemotretan menggunakan SEM.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada bagian ini dibahas reaksi antara seng nitrat heksahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dan metil imidazol (MeIM) dalam pelarut dimetilformamida (DMF) pada suhu 120 °C dengan variasi perbandingan molar logam-ligan. Pada perbandingan logam-ligan paling optimum, dilakukan pula sintesis *Zeolitic Imidazolate Frameworks-8* (ZIF-8) dengan variasi perbandingan volume pelarut.

4.1 Pengaruh Perbandingan Logam-Ligan

4.1.1 Sintesis *Zeolitic Imidazolate Frameworks-8* (ZIF-8)

Zeolitic Imidazolate Frameworks-8 (ZIF-8) pada penelitian ini disintesis melalui metode solvotermal dalam media DMF, mengacu pada prosedur yang telah dilakukan oleh Kurniansyah (2013) dan Sulistiyo (2013). Reaksi solvotermal dipilih sebagai metode sintesis dikarenakan metode tersebut telah luas diaplikasikan dalam sintesis material hibrida organik-anorganik, seperti halnya pada gugus dan polimer koordinasi. Berlawanan dengan metode sintesis lainnya, metode sintesis solvotermal memiliki kemampuan untuk meningkatkan kelarutan reaktan, meningkatkan reaktivitas reaktan, menumbuhkan material-material kristal sempurna, dan membuat fase-fase metastabil penting yang sulit dibuat atau tidak bisa dibuat melalui reaksi tradisional (Feng and Guanhua, 2011).

Padatan seng nitrat heksahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sebagai sumber logam pusat ditambahkan ke dalam larutan metil imidazol (MeIM) dan dimetilformamida (DMF). Metil imidazol dalam percobaan ini merupakan senyawa organik yang bertindak sebagai penyedia ligan pada struktur kerangka.

Kebanyakan proses pematangan transformasi hidrotermal terjadi dalam fasa cair, meskipun dapat juga terjadi dalam atmosfer uap (Perego dan Villa, 1997). Pembentukan fasa cair dipilih dalam media DMF karena dapat menghasilkan kestabilan

termal lebih baik daripada media pelarut lainnya seperti metanol dan air (Kurniansyah, 2013). Sintesis solvothermal dalam larutan DMF juga merupakan suatu metode yang efektif untuk mendapatkan kristal tunggal MOF berkualitas baik, dengan ligan tipe karboksilat dan imidazolat (Noro, 2013).

Mula-mula, campuran diaduk dengan pengaduk magnetik pada temperatur ruang selama 20 menit, sehingga menghasilkan larutan berwarna putih keruh. Campuran yang telah terlarut homogen, dipindahkan ke dalam vial dan ditutup rapat (Gambar 4.1 (a)). Selanjutnya, larutan dipanaskan dalam oven terprogram dengan kecepatan 5°C/menit. Proses pemanasan dilakukan agar terjadi proses transformasi hidrotermal, yang mengakibatkan terjadinya modifikasi struktur maupun susunan padatan material pembentuknya (Perego dan Villa, 1997). Temperatur memiliki efek penting pada kecepatan dan hasil reaksi solvothermal (Feng and Guanghua, 2011), sehingga diperlukan penentuan temperatur yang tepat untuk reaksi tersebut. Seperti dilaporkan oleh Sulistiyo (2013) dan Kurniansyah (2013), kondisi optimal dalam sintesis ZIF-8 bisa didapatkan dengan pemanasan pada suhu 120°C selama 24 jam.

Setelah dilakukan pemanasan selama 24 jam, dapat teramati kristal berwarna putih kekuningan menempel pada dinding dan dasar reaktor, seperti terlihat pada Gambar 4.1 (b). Pengamatan ini sesuai dengan hasil yang telah dilaporkan oleh Park et al. (2006). Reaksi pembentukan struktur *Zeolitic Imidazolate Framework* (ZIF-8) kemungkinan terjadi melalui reaksi antara seng nitrat heksahidrat dengan ligan metil imidazol. Reaksi diawali dari DMF yang digunakan sebagai pelarut, mudah mengalami hidrolisis di udara membentuk asam format dan HNR_2 (R = Metil), sebagaimana ditunjukkan pada persamaan 4.1. Selanjutnya, amina yang terbentuk dapat meningkatkan deprotonasi asam karboksilat dan imidazol, serta menyebabkan karboksilat dan imidazolat mampu untuk menjembatani logam pusat (Noro, 2013).



Gambar 4.1 Proses sintesis ZIF-8 melalui metode solvotermal:
 (a) Sebelum pemanasan; (b) Setelah pemanasan



Pada kasus material berpori, molekul pelarut yang mengisi rongga-rongga pori harus dihilangkan terlebih dahulu untuk mengaktifkan material tersebut agar dapat menampung molekul yang baru. Molekul tamu amida yang masih terperangkap dalam ZIF-8 hasil sintesis dapat dihilangkan melalui pertukaran pelarut. Tahapan ini dilakukan dengan pencucian atau pertukaran larutan tiap harinya selama dua hari. Pencucian dilakukan dengan perendaman kristal dalam metanol, yang merupakan pelarut volatil. Terakhir, sintesis padatan ZIF-8 disempurnakan dengan pengosongan pori-pori kristal dari pelarut metanol melalui pemanasan pada temperatur 80 °C di bawah kondisi vakum.

Padatan hasil proses aktivasi ditunjukkan pada Gambar 4.2.



Gambar 4.2 Material ZIF-8 hasil sintesis dengan variasi perbandingan molar logam-ligan

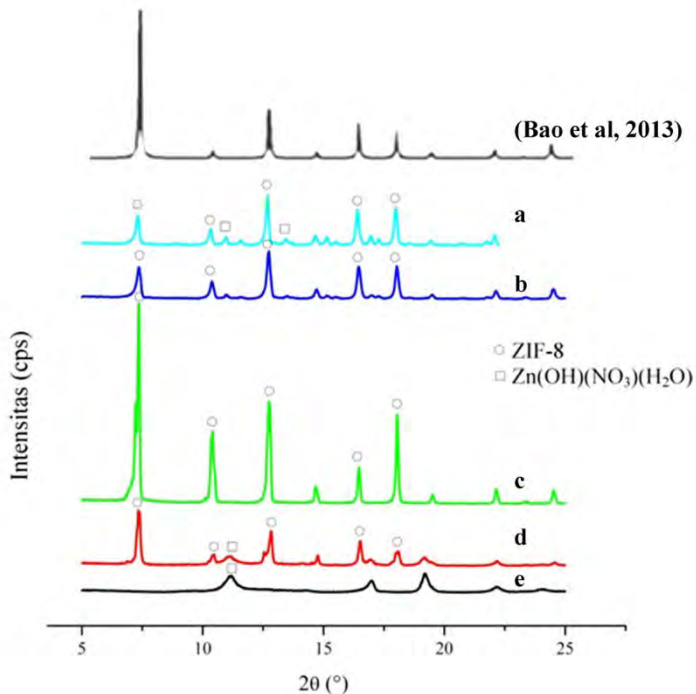
4.1.2 Karakterisasi

Karakterisasi diperlukan untuk menentukan struktur dan morfologi padatan hasil sintesis. Seluruh hasil sintesis dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X (XRD), *Fourier-Transform Infrared* (FTIR), dan *Scanning Electron Microscopy* (SEM).

4.1.2.1 Hasil Karakterisasi Difraksi Sinar-X (XRD)

Analisis pola XRD dilakukan untuk menguji tingkat kristalinitas dan kemurnian fasa produk. Pola difraksi serbuk sinar-X dicatat pada temperatur $-273.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ dengan difraktometer PANalytical Xpert Pro MPD. Geometri transmisi yang digunakan adalah radiasi $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54060\text{ \AA}$) pada 40 kV dan 30 mA. Pola difraksi sinar-X diamati pada sudut $5^{\circ} < 2\theta < 25^{\circ}$.

Pola XRD produk-produk yang disintesis dengan variasi perbandingan molar $\text{MeIM}/\text{Zn}^{2+}$ disajikan dalam Gambar 4.3.



Gambar 4.3 Pola XRD sampel yang disintesis dengan variasi perbandingan molar Zn^{2+} -MeIM: (a) ZIF-8(1:3); (b) ZIF-8(1:2,5); (c) ZIF-8(1:2); (d) ZIF-8(1:1,5) dan (e) ZIF-8(1:1)

Puncak karakteristik dari difraktogram dirangkum dalam Tabel 4.1. Pola XRD produk yang disintesis dengan perbandingan molar logam (Zn^{2+}) – ligan (MeIM) 1:2 & 1:2,5; memiliki puncak karakteristik pada 7,36; 10,39; 12,73; 16,46; dan 18,05 ° yang mirip (posisi puncak difraksi yang cocok) dengan pola XRD struktur kristal ZIF-8 simulasi bertipe SOD (Bao et al., 2013 dan Kurniansyah, 2013). Pola tersebut menunjukkan bahwa sampel memiliki fasa ZIF-8 murni. Namun, pada perbandingan molar logam – ligan 1:1 tidak terdapat kemiripan pola dengan difraksi ZIF-8 simulasi. Struktur sodalit (SOD) tidak didapatkan pada perbandingan molar di bawah 1. Hal ini menegaskan bahwa pada perbandingan molar 1:1, fasa ZIF-8 belum terbentuk. Struktur ZIF-8 baru didapatkan pada rasio molar 1,5, dengan intensitas lemah yang menunjukkan bahwa kristalinitasnya masih sangat rendah. Ketika rasio molar mencapai 2, seluruh pola XRD menunjukkan kesesuaian dengan pola ZIF-8 simulasi. Namun pada rasio 1:3, terdapat puncak lain yang mengindikasikan adanya senyawa $\text{Zn}(\text{OH})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ pada ZIF-8(1:3) (Kurniansyah, 2013).

Tabel 4.1 Puncak-puncak karakteristik utama ZIF-8 referensi dan hasil sintesis

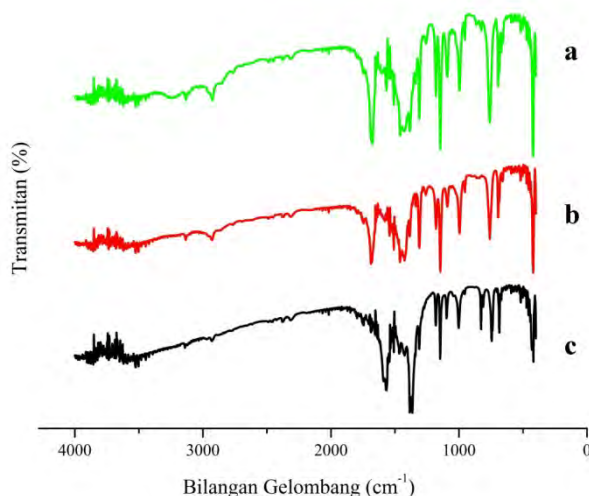
Nilai 2 θ (°)					
Referensi (Kurniansyah, 2013)	ZIF-8 (1:1)	ZIF-8 (1:1,5)	ZIF-8 (1:2)	ZIF-8 (1:2,5)	ZIF-8 (1:3)
7,29	-	7,40	7,37	7,36	7,34
10,32	-	10,48	10,41	10,39	10,35
12,65	-	12,54	12,79	12,73	12,70
16,50	-	16,52	16,46	16,45	16,42
18,10	-	18,11	18,05	18,04	18,00

Menurut Bao et al (2013), perbedaan rasio molar MeIM/ Zn^{2+} memiliki pengaruh penting pada proses kristalisasi ZIF-8. Nilai pH awal suatu larutan berbanding lurus dengan peningkatan rasio molar MeIM/ Zn^{2+} . Perubahan nilai pH dapat turut mengubah proses swa-pembentukan ZIF-8 akibat interaksi dengan atom hidrogen imino pada MeIM.

4.1.2.2 Hasil Karakterisasi *Fourier-Transform Infrared* (FTIR)

Spektroskopi inframerah digunakan sebagai pengidentifikasi gugus fungsi yang terbentuk dalam ZIF-8 hasil sintesis. Spektra *Fourier-transform infrared* (FTIR) didapatkan dari Shimadzu *Instrument Spectrum One* 8400S. Untuk analisis dengan FTIR, sampel dicampur dengan KBr dan digerus, serta dibentuk menjadi pelet. Selanjutnya dilakukan pengukuran pada bilangan gelombang 400-4000 cm^{-1} .

Gambar 4.4 menampilkan spektra FTIR ZIF-8 hasil sintesis.



Gambar 4.4 Spektra FTIR sampel yang disintesis dengan variasi perbandingan molar Zn^{2+} -MeIM: (a) ZIF-8(1:3); (b) ZIF-8(1:2); dan (c) ZIF-8(1:1)

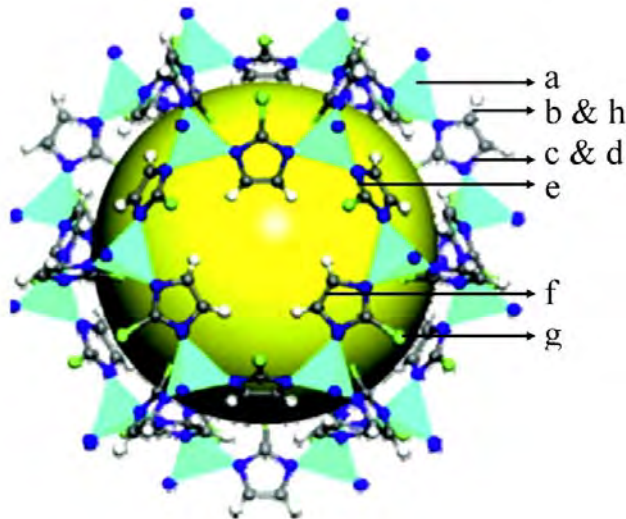
Bilangan gelombang karakteristik utama ZIF-8 referensi dan hasil sintesis dirangkum dalam Tabel 4.2. Hampir seluruh pita FT-IR ZIF-8(1:2) memiliki kesesuaian dengan pita FTIR ZIF-8 yang telah dilaporkan sebelumnya (He et al., 2014). Sebagai contoh, terdapat pita pada 3135 dan 2930 cm^{-1} yang berhubungan dengan vibrasi C-H ulur aromatik dan alifatik pada imidazol. Puncak pada 1560 cm^{-1} dapat menunjukkan keberadaan ikatan C=N mode ulur. Pita pada daerah spektral 600-1500 cm^{-1} berhubungan dengan semua cincin yang bervibrasi ulur maupun tekuk. Pita yang berada pada 421 cm^{-1} , merupakan puncak yang berasal dari keberadaan vibrasi ikatan Zn-N ulur.

Tabel 4.2 Bilangan gelombang karakteristik utama ZIF-8 referensi dan hasil sintesis

Bilangan gelombang (cm^{-1})				
Referensi (He et al., 2014)	ZIF-8 (1:1)	ZIF-8 (1:2)	ZIF-8 (1:3)	Keterangan dan kode
421	418,52	420,45	420,45	Vibrasi ulur Zn-N (a)
760	-	759,90	759,90	Vibrasi tekuk C-H keluar bidang (b)
997	1002,92	995,20	995,20	Vibrasi tekuk C-N (c)
1146	1147,57	1145,64	1145,64	Vibrasi ulur C-N aromatis (d)
1584	1589,88	1581,19	1585,05	Vibrasi ulur C=N (e)
1682	-	1679,88	1676,03	Vibrasi ulur C=C (f)
2929	2931,60	2929,67	2925,81	Vibrasi ulur C-H alifatik (g)
3135	3142,07	3134,11	3134,11	Vibrasi ulur C-H aromatik (h)

Jika di antara semua hasil spektra FTIR tersebut dibandingkan, hanya spektra ZIF-8(1:3) yang memiliki puncak cukup lebar pada daerah sekitar 3200 cm^{-1} . Pita tersebut menunjukkan keberadaan ikatan hidrogen gugus hidroksil (He et al., 2014). Hasil FTIR ini sesuai dengan analisis XRD, yang mendukung keberadaan $\text{Zn}(\text{OH})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ pada ZIF-8(1:3). Sedangkan pada ZIF-8(1:1) tidak didapatkan adanya puncak yang menunjukkan keberadaan vibrasi tekuk ikatan C-H keluar bidang dan vibrasi ulur ikatan C=C.

Pencocokkan puncak serapan FTIR dari gugus fungsi ZIF-8 hasil sintesis dengan struktur ZIF-8 referensi ditampilkan dalam Gambar 4.5.



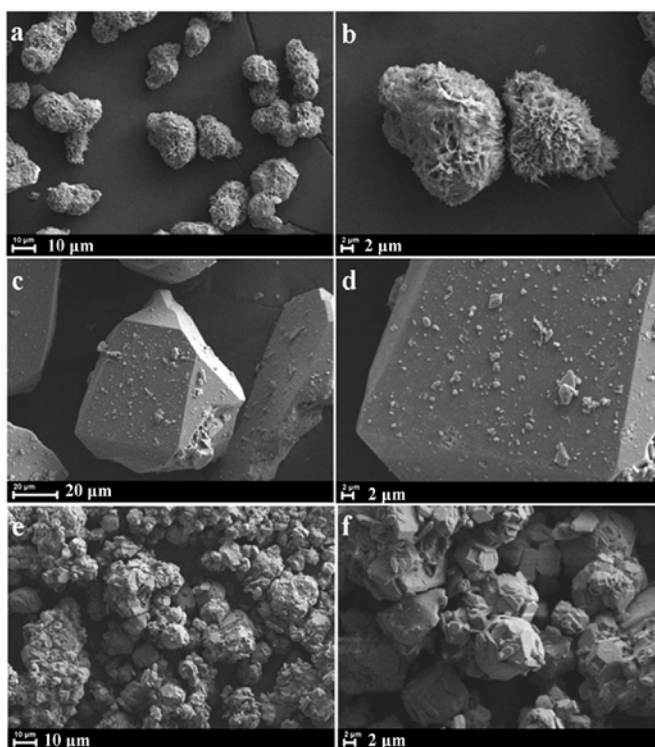
Gambar 4.5 Struktur ZIF-8 dengan keterangan kode sesuai pada Tabel 4.2

4.1.2.3 Hasil Karakterisasi *Scanning Electron Microscopy* (SEM)

Morfologi produk ZIF-8 yang disintesis dalam sistem solvothermal dengan konsentrasi MeIM berbeda, dideteksi melalui

karakterisasi SEM. Gambar *Scanning Electron Microscopy* (SEM) direkam dengan *scanning electron microscope* Zeiss EVO® MA 10 pada percepatan voltasi 20 kV. Sampel ditempelkan pada *double sided sticky tape* karbon konduktor. Selanjutnya, diamati morfologinya dengan pemotretan *Scanning Electron Microscopy*.

Gambar 4.6 menampilkan morfologi permukaan produk yang dibuat dengan variasi perbandingan molar logam-ligan.

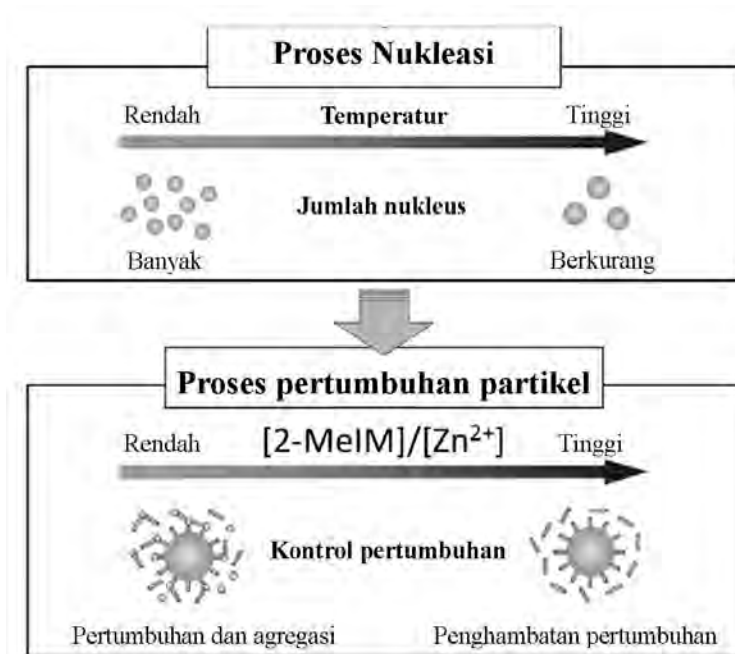


Gambar 4.6 Morfologi permukaan produk yang disintesis dengan variasi perbandingan molar Zn^{2+} -MeIM: (a,b) ZIF-8(1:1) ; (c,d) ZIF-8(1:2) ; dan (e,f) ZIF-8(1:3)

Sampel yang dibuat dengan perbandingan $\text{Hmim}/\text{Zn}^{2+}$ 2 terlihat sangat padat. Pengamatan tersebut sesuai dengan hasil difraktogram XRD sampel ZIF-8(1:2) dengan puncak sangat tinggi. Kedua hasil karakterisasi tersebut menegaskan bahwa diantara produk-produk hasil sintesis, kristalinitas paling tinggi dicapai oleh sampel ZIF-8 (1:2).

Morfologi permukaan pada gambar tersebut menunjukkan bahwa produk yang terbentuk berupa kristal berukuran mikro. Pada sampel dengan kode ZIF-8 (1:1), tidak teramati bentuk seperti yang dilaporkan dalam beberapa literatur. Pengamatan ini juga semakin menguatkan bahwa pada perbandingan molar 1:1, material ZIF-8 belum terbentuk. Sampel mulai berbentuk heksagonal ketika rasio ligan mencapai 2. Ketika rasio ligan mencapai 3, partikel ZIF-8 masih berbentuk heksagonal, namun ukurannya semakin kecil. Hal ini sesuai dengan laporan Yamamoto et al., (2013), yang meneliti pengaruh perbandingan $[\text{MeIM}]/[\text{Zn}^{2+}]$ pada ukuran partikel untuk mengontrol proses pertumbuhan partikel ZIF-8. Pada nilai perbandingan $[\text{MeIM}]/[\text{Zn}^{2+}] < 4$, penambahan MeIM dalam kondisi sangat berlebih, menghasilkan lapisan endapan selama beberapa jam dengan ukuran partikel ZIF-8 lebih kecil.

Cravillon et al. (2009) juga telah melaporkan bahwa penurunan ukuran kristal ZIF-8 dari skala mikro menjadi nano bisa didapatkan melalui penggunaan ligan berlebih. Ban et al. (2013), telah mengajukan hipotesis bahwa larutan ligan dengan konsentrasi berlebih dapat menghasilkan partikel berukuran lebih kecil. Alasan yang memungkinkan dalam kasus ini adalah, ligan netral yang berada di antara ligan terprotonasi akan menghambat pertumbuhan kristal dan menurunkan ukuran partikel. Di sisi lain, pertumbuhan partikel dan proses agregasi pada perbandingan yang lebih rendah dapat berlanjut membentuk penghubung satu sama lain. Proses pertumbuhan kristal yang terjadi dapat diilustrasikan sebagaimana pada Gambar 4.7.



Gambar 4.7 Kontrol skematis proses pembentukan nukleus dan pertumbuhan partikel dalam sintesis ZIF-8 (Yamamoto et al., 2013)

4.2 Pengaruh Perbandingan Pelarut

Dalam kimia koordinasi, media sintesis memainkan peran penting pada sistem supramolekular, sehingga dalam penelitian ini juga ditampilkan analisis sistematis pengaruh perpaduan pelarut pada proses sintesis dan karakteristik *Zeolitic Imidazolate Framework-8* (ZIF-8). Pada percobaan ini, prosedur sintesis solvothermal memanfaatkan pelarut DMF yang dipadukan dengan metanol. Selain karena harganya lebih murah, metanol dipilih sebagai campuran pelarut karena metanol memiliki diameter kinetik lebih kecil daripada DMF, sehingga pelarut dapat dengan mudah dihilangkan dari jaringan pori-pori (He et al., 2014).

4.2.1 Sintesis *Zeolitic Imidazolate Frameworks-8 (ZIF-8)*

Sintesis dilakukan melalui metode serupa, mengacu pada prosedur yang telah dilakukan oleh Kurniansyah (2013) dan Alifah (2013). Rangkaian sintesis dilakukan dalam urutan perbandingan volume DMF:Metanol sebagai berikut: 0:30 ; 3:27 ; 6:24 ; 9:21 dan 12:18 untuk membuat variasi sifat fisik dan sifat kimia media reaksi. Rasio molar reagen dan kondisi sintesis lainnya seperti temperatur, kecepatan pengadukan, dan waktu reaksi dijaga agar tetap konstan.

Pada percobaan sebelumnya (dalam pelarut DMF), sintesis ZIF-8 paling optimum bisa didapatkan pada perbandingan molar logam-ligan 1:2. Sedangkan dalam media metanol, beberapa literatur melaporkan bahwa sintesis ZIF-8 membutuhkan perbandingan mol antara seng nitrat dengan MeIM sebesar 1:8 (Kurniansyah, 2013). Akibat pencampuran DMF dengan metanol sebagai media sintesis, maka rasio perbandingan molar logam-ligan dibuat menjadi 1:4.

Temperatur reaksi (70 °C) juga dibuat lebih rendah daripada reaksi dalam pelarut DMF saja. Taksiran ini dipertimbangkan dari titik didih metanol (64,5 °C).

Setelah dipanaskan selama 12 jam, proses modifikasi pasca sintesis dilakukan sama seperti pada percobaan sebelumnya. Namun dari pengamatan yang telah dilakukan, terdapat perbedaan fisik pada produk yang dihasilkan. Seluruh padatan yang didapatkan dari kombinasi pelarut, terlihat mengendap di dasar reaktor, seperti terlihat pada Gambar 4.8. Padatan yang telah dikeringkan juga memiliki tekstur lebih lengket dan menggumpal dibandingkan dengan padatan hasil dalam media DMF murni.



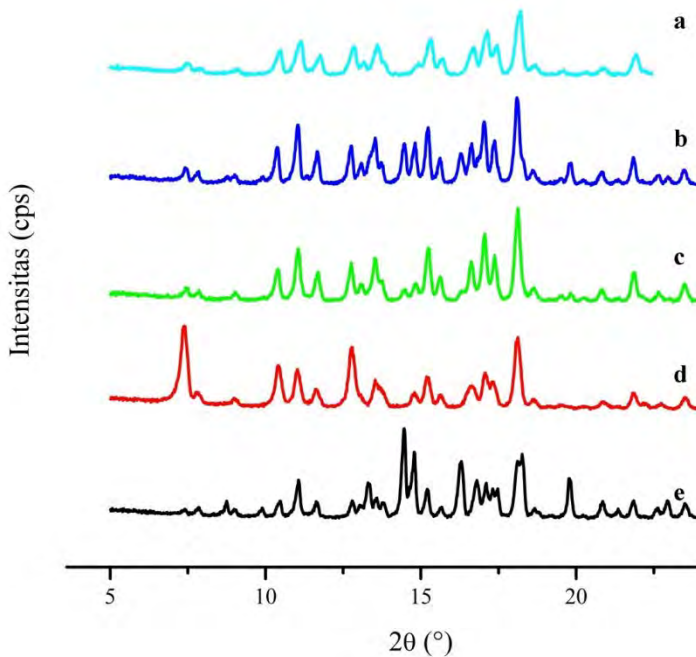
Gambar 4.8 Proses sintesis ZIF-8 melalui metode solvothermal setelah pemanasan

4.2.2 Karakterisasi

Semua hasil karakterisasi produk sintesis ditampilkan sebagai berikut.

4.2.2.1 Hasil Karakterisasi Difraksi Sinar-X (XRD)

Sebagaimana yang ditampilkan oleh hasil karakterisasi dengan difraksi sinar-X (Gambar 4.9), seluruh padatan yang didapatkan dibawah kondisi sintesis perpaduan pelarut DMF dengan metanol tersebut tidak menunjukkan adanya fasa ZIF-8 murni. Di antara ke-lima pola-pola XRD tersebut, hanya ZIF-8(27:3) yang memiliki pola hampir menyerupai pola ZIF-8 murni referensi (Bao et al., 2013).

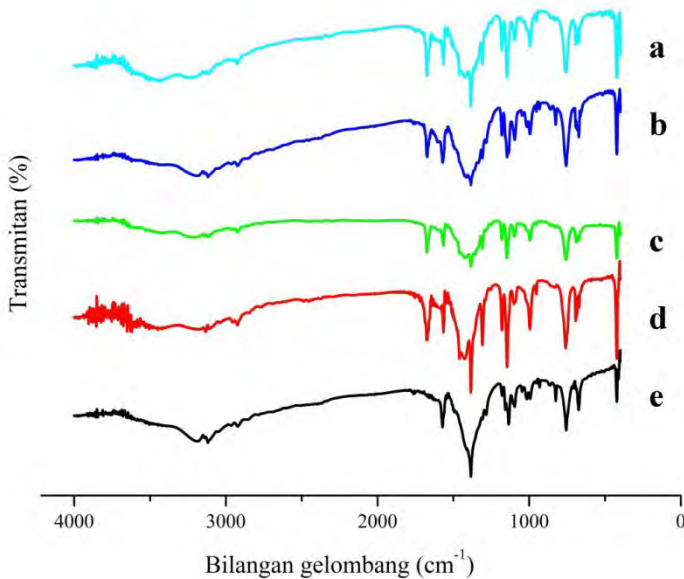


Gambar 4.9 Pola XRD sampel yang disintesis dengan variasi perbandingan volume pelarut: (a) ZIF-8(18:12); (b) ZIF-8(21:9); (c) ZIF-8(24:6); (d) ZIF-8(27:3); dan (e) ZIF-8(30:0)

4.2.2.2 Hasil Karakterisasi *Fourier-Transform Infrared* (FTIR)

Spektra FTIR material yang didapatkan dari hasil sintesis menegaskan bahwa hanya terdapat beberapa struktur ikatan kimia yang berhubungan dengan struktur ZIF-8 referensi (He et al., 2014). Beberapa di antaranya ialah sinyal pada area 1585 cm^{-1} yang berhubungan dengan vibrasi C=N tipe ulur dan puncak pada 423 cm^{-1} yang berhubungan dengan vibrasi Zn-N. Tidak teramati puncak pada daerah 1350 cm^{-1} dan 1500 cm^{-1} yang menunjukkan

bahwa tidak terdapat vibrasi cincin pada struktur yang terbentuk. Gambar 4.10 menampilkan pita FTIR utama yang teramati, lebih terkait dengan ikatan utama struktur 2-metilimidazol (MeIM). Turunan imidazol seperti 2-metilimidazol memiliki spektrum khas dengan pita adsorpsi cukup lebar pada daerah frekuensi $2250\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$. Pita tersebut berhubungan dengan vibrasi ikatan hidrogen yang berada di antara gugus pirol dan nitrogen piridin (Bustamante et al., 2014). Hasil pengamatan spektra FTIR ini menunjukkan bahwa produk ZIF-8(27:3) memiliki spektra paling mirip dengan ZIF-8 referensi.

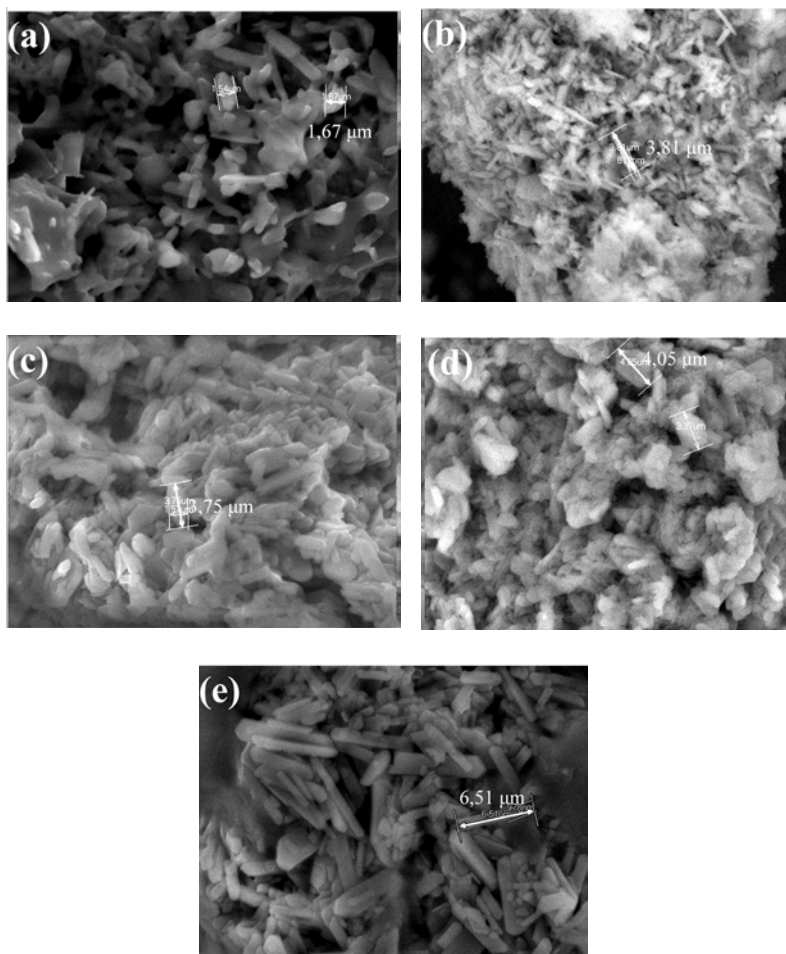


Gambar 4.10 Spektra FTIR sampel yang disintesis dengan variasi perbandingan volume pelarut: (a) ZIF-8(18:12); (b) ZIF-8(21:9); (c) ZIF-8(24:6); (d) ZIF-8(27:3); dan (e) ZIF-8(30:0)

4.2.2.3 Hasil Karakterisasi *Scanning Electron Microscopy* (SEM)

Gambar hasil karakterisasi SEM (Gambar 4.11) menunjukkan bahwa hasil sintesis yang didapatkan berupa gumpalan dengan berbagai bentuk dan ukuran partikel.

Pelarut dapat memiliki efek termodinamik dan kinetik dalam pembentukan MOF yang terjadi dengan berbagai jalan berikut: (a) pelarut sebagai ligan; (b) pelarut sebagai molekul tamu; (c) pelarut sebagai ligan sekaligus molekul tamu; (d) pelarut sebagai agen pengarah struktur (*structure directing agent* / SDA). Dalam bidang struktur ZIF, Park et al. (2006) mengajukan postulat bahwa material *framework* tersebut tidak hanya terbentuk melalui ketepatan fungsionalisasi penghubungnya, namun juga oleh efek SDA yang diinduksikan oleh pelarut golongan amida. Tian et al. (2007) juga melihat bahwa beberapa pelarut organik memainkan peran sebagai agen pengarah struktur atau agen template primer dalam sintesis imidazolat yang memiliki topologi menyerupai zeolit. Efek template primer tersebut dapat terjadi ketika pelarut bertindak sebagai cetakan struktur dan tercakup dalam kerangka melalui interaksi non-kovalen. Sementara itu, efek SDA berperan ketika pembentukan MOF atau peningkatan kecepatan pertumbuhan kristal dipengaruhi oleh pelarut (Bustamante et al., 2014). Menurut beberapa teori tersebut dan hasil yang telah didapatkan menunjukkan bahwa produk yang dihasilkan memiliki kristalinitas, ukuran kristal, dan tingkat penggumpalan yang berbeda. Melalui analisis tersebut dapat disimpulkan bahwa pelarut tersebut kemungkinan berperan sebagai agen pengarah struktur.



Gambar 4.11 Morfologi permukaan produk yang disintesis dengan variasi perbandingan volume pelarut: (a) ZIF-8(30:0) ; (b) ZIF-8(27:3) ; (c) ZIF-8(24:6) ; (d) ZIF-8(21:9) dan (e) ZIF-8(18:12)

Sintesis dalam campuran DMF dan metanol yang telah dilaporkan dalam penelitian ini tidak mengarahkan pada hasil yang diinginkan, kemungkinan bisa disebabkan karena kondisi yang dibuat dalam kedua pelarut tersebut masih kurang optimum (temperatur reaksi atau perbandingan molar reaktan yang kurang tepat). Seperti dilaporkan oleh Cravillon et al. (2009) bahwa nanopartikel ZIF-8 (~50 nm) dapat disintesis pada temperatur ruang dengan ligan penghubung relatif berlebih terhadap sumber seng (1:8) dalam pelarut metanol. Kondisi ini kemungkinan juga bisa dipengaruhi oleh sifat-sifat yang dimiliki pelarut itu sendiri, karena semua variabel lainnya (selain komposisi pelarut) telah dijaga agar tetap konstan. Pada kondisi ini, campuran DMF dan metanol kemungkinan tidak dapat mendeprotonasikan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sehingga tidak mampu bereaksi dengan MeIM membentuk ZIF-8. DMF dan metanol memiliki kemampuan berbeda untuk melarutkan ion Zn^{2+} , NO_3^- dan ligan organik karena perbedaan konstanta dielektrik, momen dipol, dan volume Van der Waals yang dimiliki kedua pelarut tersebut (Bustamante et al., 2014).

Bertran et al. (1999) telah melaporkan bahwa pembentukan Zn imidazolat awalnya melibatkan koordinasi atom logam dengan nitrogen piridin pada gugus imidazol yang kekurangan elektron. Koordinasi ini mempolarisasikan proton pada gugus pirimidin, kemudian membiarkan kation Zn^{2+} lainnya untuk berkoordinasi dengan nitrogen imidazol lainnya. Dalam pelarut yang bersifat polar dan mampu membangkitkan ikatan hidrogen, maka proton pirimidin yang lebih labil dapat terpengaruh untuk memudahkan reaksi (Bustamante et al., 2014).

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB V

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan yang telah dilakukan, dapat diambil beberapa kesimpulan dan saran yang dapat dipertimbangkan untuk pengembangan penelitian selanjutnya.

5.1 Kesimpulan

Sintesis *Zeolitic Imidazolate Framework-8* (ZIF-8) telah dilakukan dengan metode solvothermal, serta dilakukan pula pengujian pengaruh perbandingan molar logam-ligan ($[Zn^{2+}]$ -[2-MeIM]) dan perbandingan volume pelarut (DMF-Metanol) pada hasil sintesis. Sintesis ZIF-8 dalam pelarut DMF pada temperatur 120 °C paling optimum, didapatkan pada perbandingan molar logam ligan 1:2. Namun dengan perbandingan yang sama dalam campuran pelarut metanol-DMF pada suhu 70 °C, padatan ZIF-8 tidak terbentuk. Hal ini kemungkinan disebabkan karena campuran DMF-metanol tidak cukup kuat untuk mende protonasi MeIM, sehingga tidak dapat bereaksi dengan $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ membentuk ZIF-8.

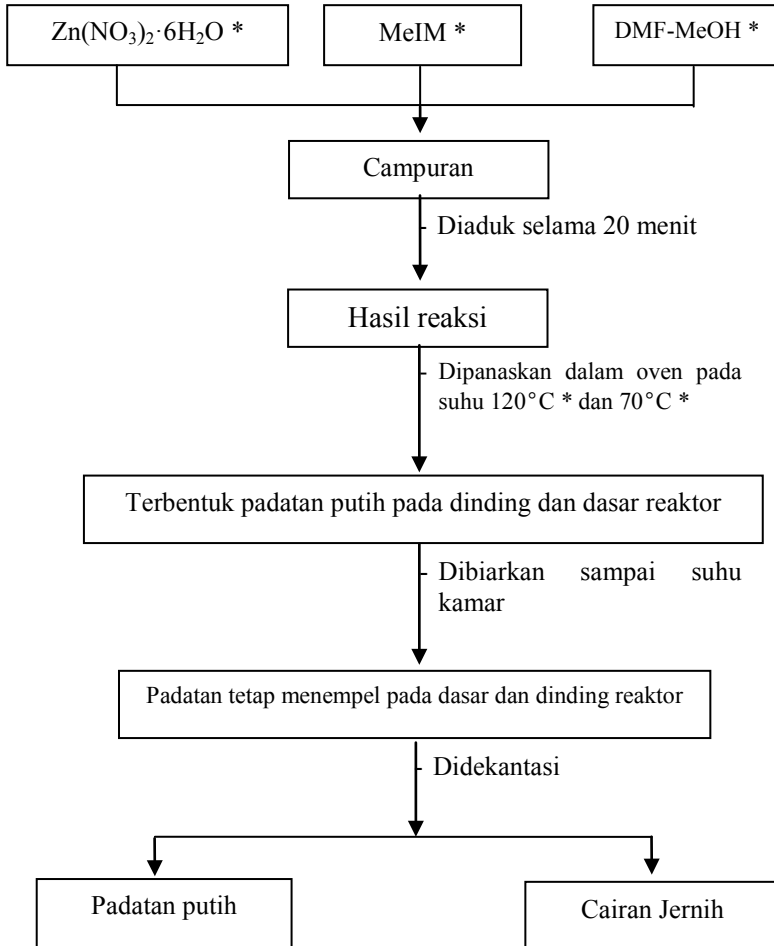
5.2 Saran

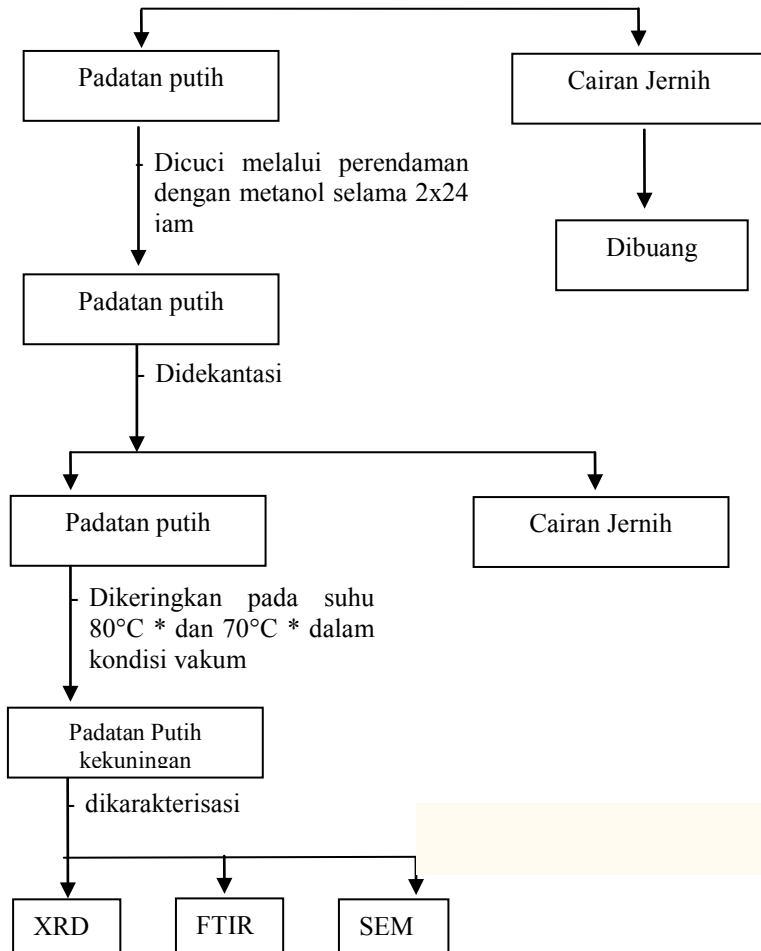
Saran untuk sintesis *Zeolitic Imidazolate Framework-8* (ZIF-8) dalam pelarut campuran metanol-DMF selanjutnya sebaiknya dilakukan dengan perbandingan ligan/logam lebih besar atau dengan penambahan modulator.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN A SKEMA KERJA

A. Skema Kerja Sintesis ZIF-8





(*) = Variasi perbandingan logam-ligan, yaitu 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:2,5; dan 1:3

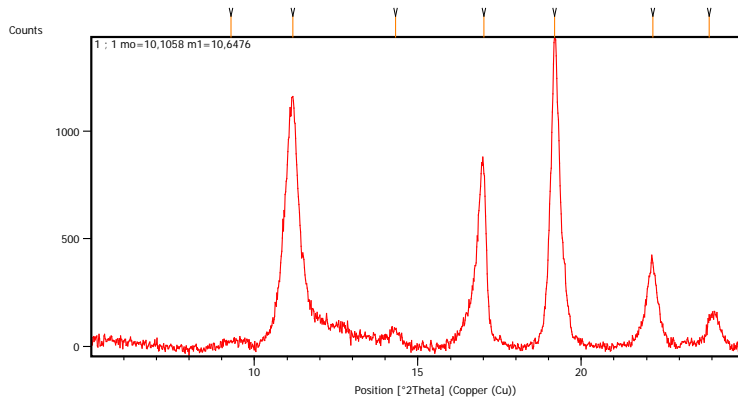
(#) = Variasi perbandingan pelarut Metanol:DMF, yaitu 30:0; 27:3; 24:6; 21:9; dan 18:12

LAMPIRAN B

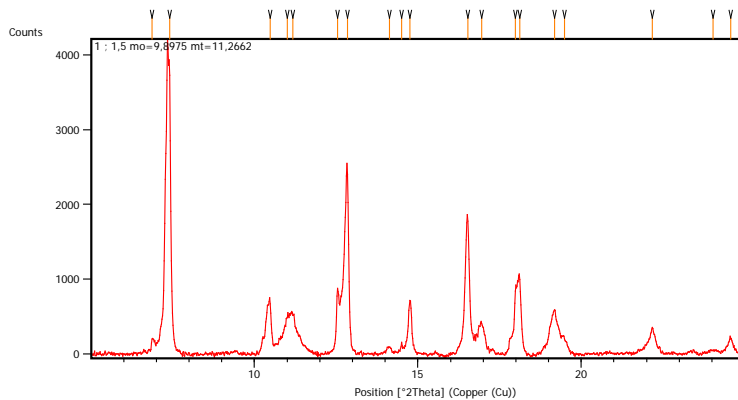
KARAKTERISASI ZIF-8

1. Pengaruh Perbandingan Logam-Ligan

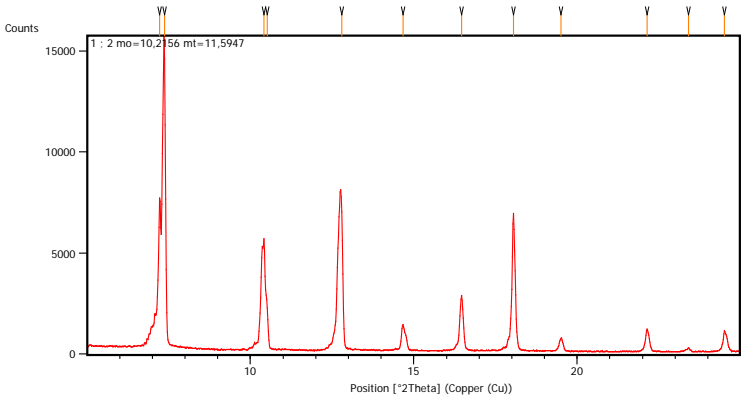
Difraktogram ZIF-8(1:1)



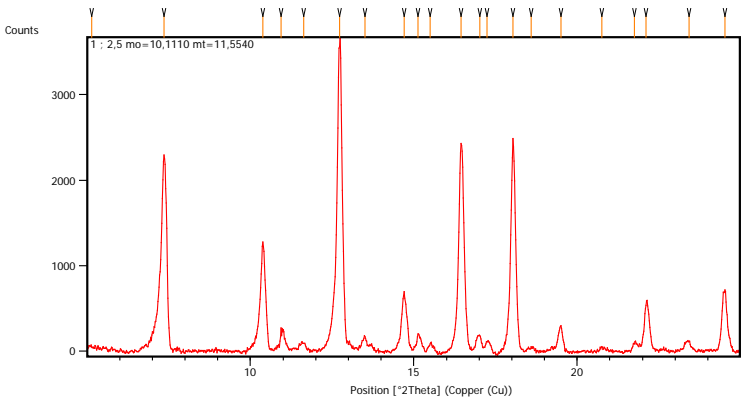
Difraktogram ZIF-8(1:1,5)



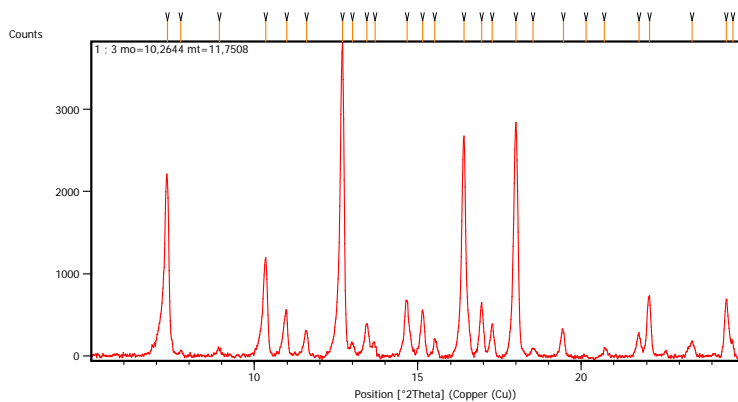
Difraktogram ZIF-8(1:2)



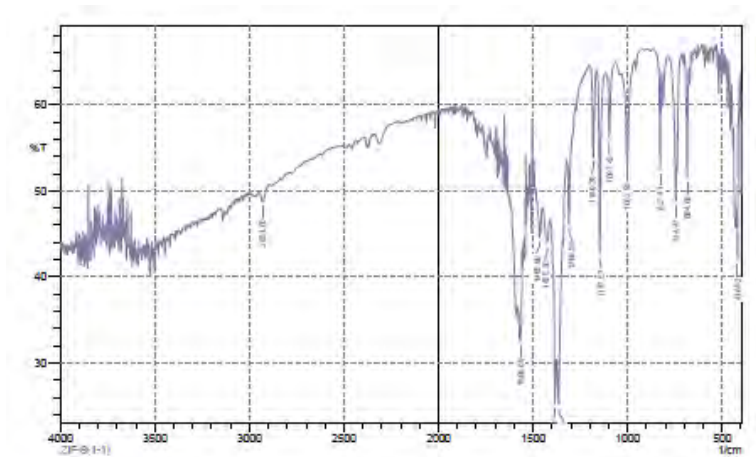
Difraktogram ZIF-8(1:2,5)



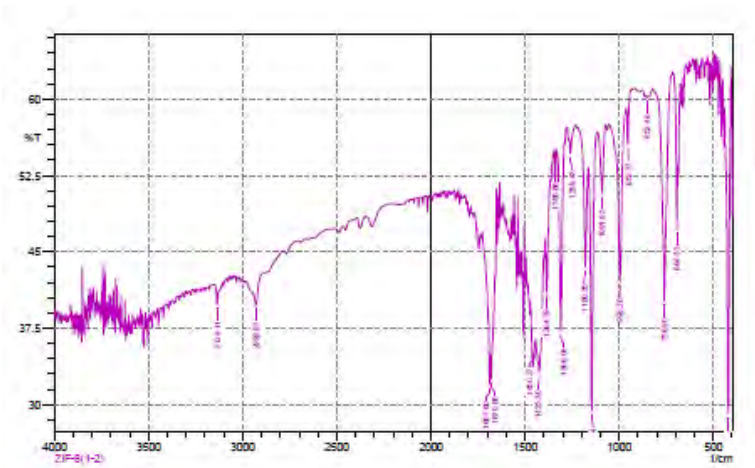
Difraktogram ZIF-8(1:3)



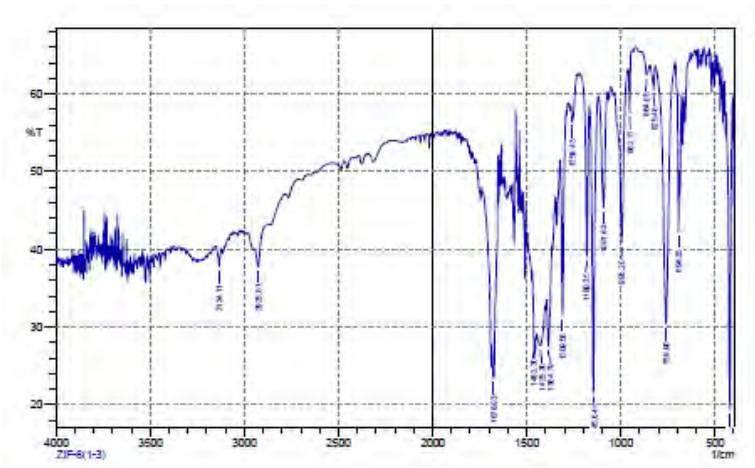
Spektra FTIR ZIF-8(1:1)



Spektra FTIR ZIF-8(1:2)

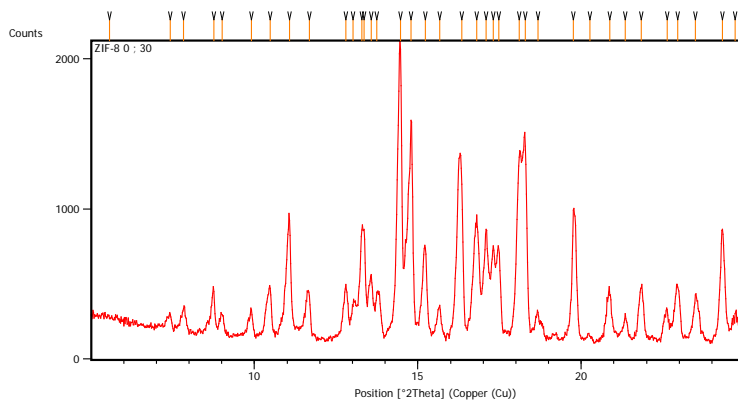


Spektra FTIR ZIF-8(1:3)

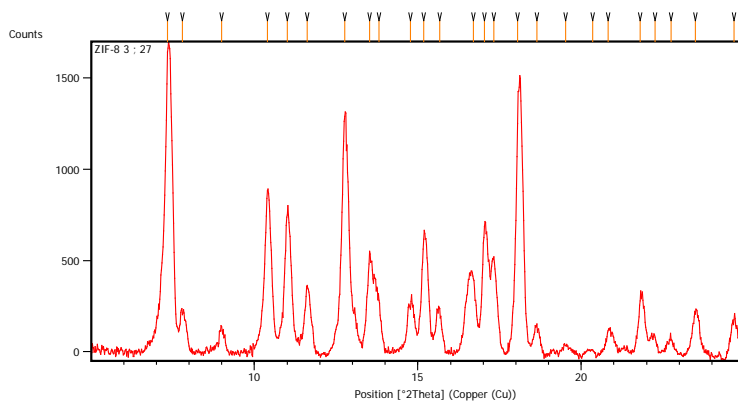


2. Pengaruh Perbandingan Pelarut

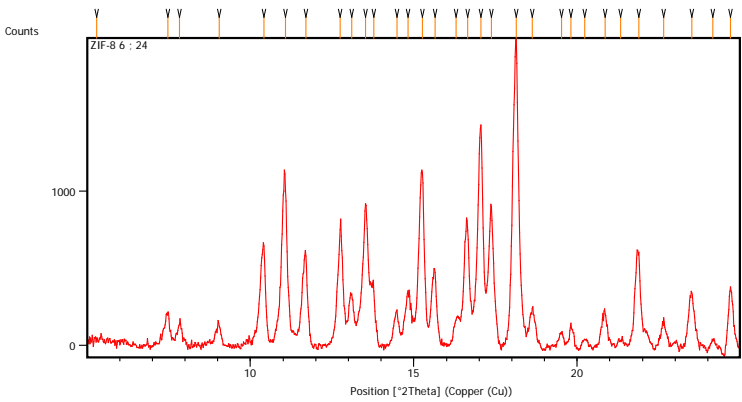
Difraktogram ZIF-8(30:0)



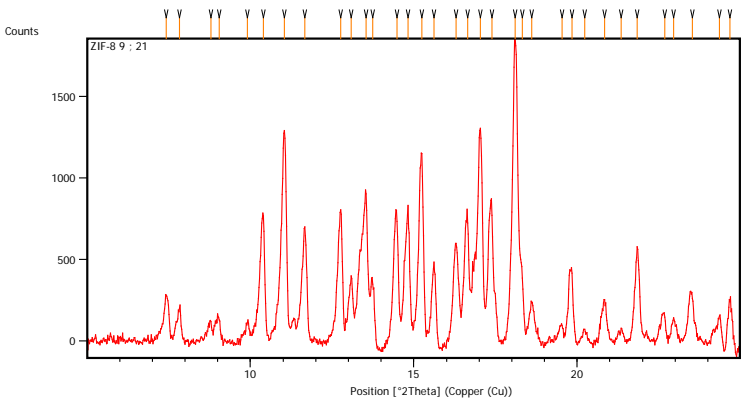
Difraktogram ZIF-8(27:3)



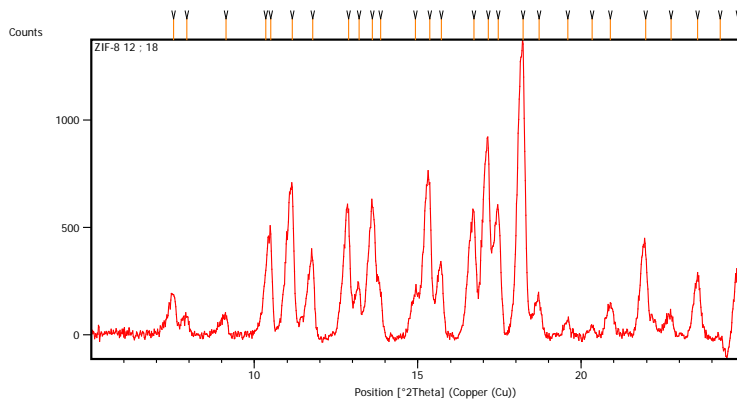
Difraktogram ZIF-8(24:6)



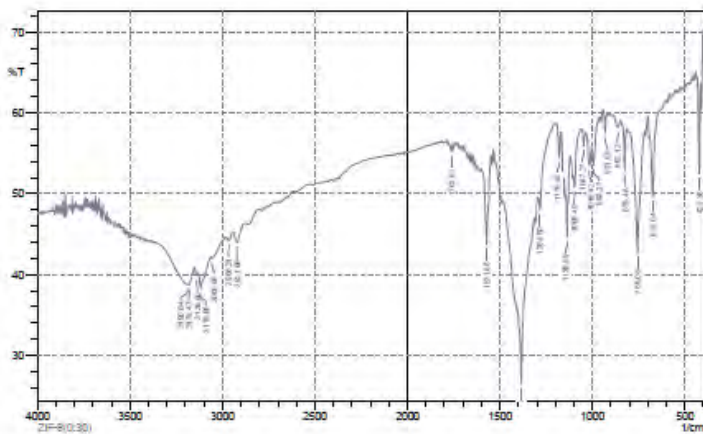
Difraktogram ZIF-8(21:9)



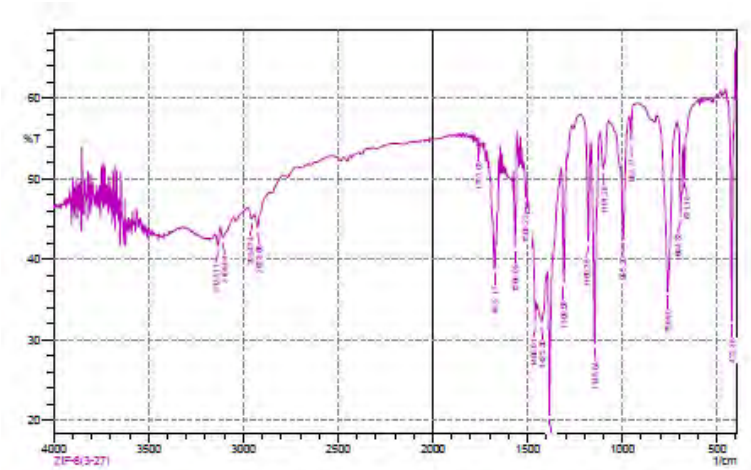
Difraktogram ZIF-8(18:12)



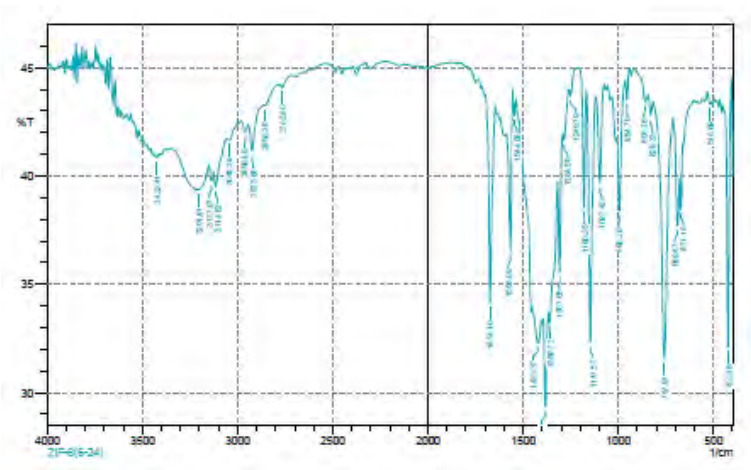
Spektra FTIR ZIF-8(30:0)



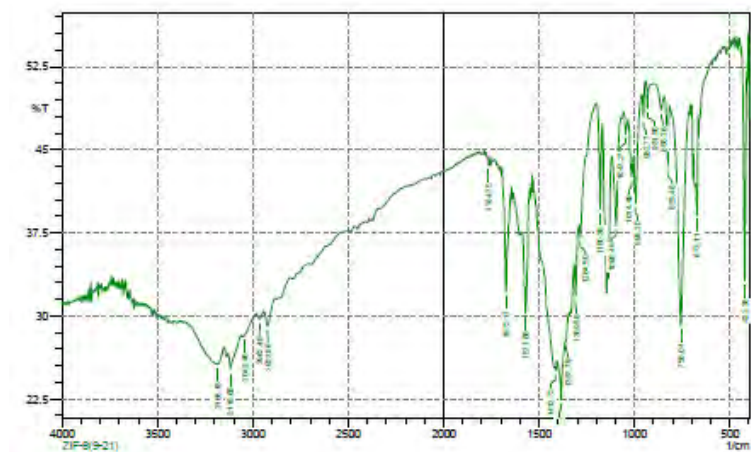
Spektra FTIR ZIF-8(27:3)



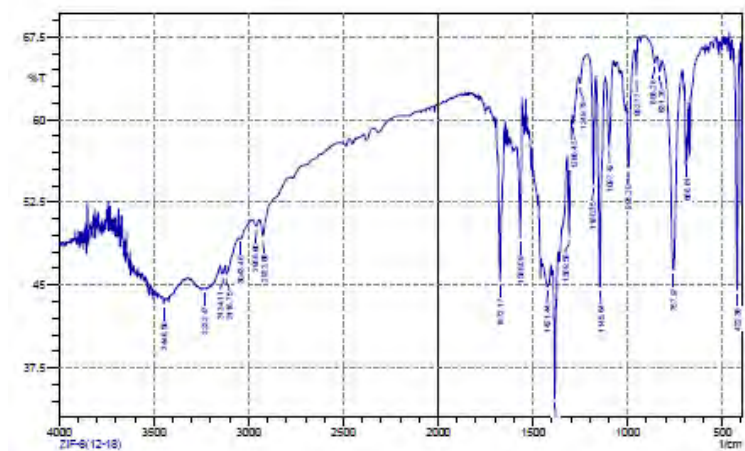
Spektra FTIR ZIF-8(24:6)



Spektra FTIR ZIF-8(21:9)



Spektra FTIR ZIF-8(18:12)



“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Atkins P. W. (1999) *Kimia Fisika*. Edisi ke 4, Erlangga, Jakarta.
- Ban Y., Li Y., Liu X., Peng Y. and Yang W. (2013) Solvothermal synthesis of mixed-ligand metal–organic framework ZIF-78 with controllable size and morphology. *Microporous Mesoporous Mater.* **173**, 29–36.
- Bao Q., Lou Y., Xing T. and Chen J. (2013) Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) in aqueous solution via microwave irradiation. *Inorg. Chem. Commun.* **37**, 170–173.
- Bassler (1986) *Penyidikan Spektrometrik Senyawa Organik*. Edisi ke 4., Erlangga, Jakarta.
- Bruice P. Y. (2001) *Organic Chemistry*. Prentice Hall International, Inc, New Jersey.
- Brundle C. R., Evans C. A. and Wilson S. (1992) Encyclopedia of Materials Characterization.
- Bustamante E. L., Fernández J. L. and Zamaro J. M. (2014) Influence of the solvent in the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals at room temperature. *J. Colloid Interface Sci.* **424**, 37–43.
- Chen B., Bai F., Zhu Y. and Xia Y. (2014) A cost-effective method for the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 materials from stoichiometric precursors via aqueous ammonia modulation at room temperature. *Microporous Mesoporous Mater.* **193**, 7–14.
- Cho H.-Y., Kim J., Kim S.-N. and Ahn W.-S. (2013) High yield 1-L scale synthesis of ZIF-8 via a sonochemical route. *Microporous Mesoporous Mater.* **169**, 180 – 184.
- Feng S. and Guanhua L. (2011) Chapter 4 - Hydrothermal and Solvothermal Syntheses. In *Modern Inorganic Synthetic Chemistry* (R. Xu, W. Pang, and Q. Huo, Editor). Elsevier, Amsterdam. pp. 63–95.
- Hao L., Li P., Yang T. and Chung T.-S. (2013) Room temperature ionic liquid/ZIF-8 mixed-matrix membranes for natural

- gas sweetening and post-combustion CO₂ capture. *J. Membr. Sci.* **436**, 221 – 231.
- He M., Yao J., Li L., Zhong Z., Chen F. and Wang H. (2013) Aqueous solution synthesis of ZIF-8 films on a porous nylon substrate by contra-diffusion method. *Microporous Mesoporous Mater.* **179**, 10 – 16.
- He M., Yao J., Liu Q., Wang K., Chen F. and Wang H. (2014) Facile synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 from a concentrated aqueous solution. *Microporous Mesoporous Mater.* **184**, 55–60.
- Huo Q. (2011) Chapter 16 - Synthetic Chemistry of the Inorganic Ordered Porous Materials. In *Modern Inorganic Synthetic Chemistry* (R. Xu, W. Pang, and Q. Huo, Editor). Elsevier, Amsterdam. pp. 339–373.
- Karagiari O., Lalonde M. B., Bury W., Sarjeant A. A., Farha O. K. and Hupp J. T. (2012) Opening ZIF-8: A Catalytically Active Zeolitic Imidazolate Framework of Sodalite Topology with Unsubstituted Linkers. *J. Am. Chem. Soc.*, 18790–18796.
- Kencana A. L. (2009) Perlakuan sonikasi terhadap kitosan: viskositas dan bobot molekul. Thesis, Institut Pertanian Bogor.
- Kroschwitz J. (1990) *Polymer Characterization and Analysis.*, John Wiley & Sons, Inc, Canada.
- Kurniansyah R. A. (2013) Sintesis dan Karakterisasi ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Frameworks-8) dengan Metode Solvothermal dalam Media DMF. Skripsi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Liu X., Jin H., Li Y., Bux H., Hu Z., Ban Y. and Yang W. (2013) Metal–organic framework ZIF-8 nanocomposite membrane for efficient recovery of furfural via pervaporation and vapor permeation. *J. Membr. Sci.* **428**, 498–506.

- Nguyen L. T. L., Le K. K. A. and Phan N. T. S. (2012) A Zeolite Imidazolate Framework ZIF-8 Catalyst for Friedel-Crafts Acylation. *Chin. J. Catal.* **33**, 688 – 696.
- Noro S. (2013) Metal–Organic Frameworks. In *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)* (eds. J. Reedijk and K. Poeppelemeier). Elsevier, Amsterdam. pp. 45–71.
- Ordoñez M. J. C., Jr K. J. B., Ferraris J. P. and Musselman I. H. (2010) Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid® mixed-matrix membranes. *J. Membr. Sci.* **361**, 28 – 37.
- Park K. S., Ni Z., Côté A. P., Choi J. Y., Huang R., Uribe-Romo F. J., Chae H. K., O’Keeffe M. and Yaghi O. M. (2006b) Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **103**, 10186–10191.
- Perego C. and Villa P. (1997) Catalyst preparation methods. *Catal. Process Lab. Ind. Plant* **34**, 281–305.
- Phan A., Doonan C., Uribe-Romo F. and O’Keeffe M. (2010) Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. *Acc Chem Res.* **43**, 58-67.
- Rakhmatullah D., G W. and NP A. (2007) Pembuatan Adsorben dari Zeolit Alam dengan Karakteristik Adsorben Properties untuk Kemurnian Bioetanol.
- Silverstein R. M. and Bassler G. C. (1967) *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Second edition., John Wiley & Sons, Inc, New York.
- Sumida K. and Arnold J. (2011) Preparation, Characterization, and Postsynthetic Modification of Metal–Organic Frameworks: Synthetic Experiments for an Undergraduate Laboratory Course in Inorganic Chemistry. *J. Chem. Educ.* **88**, 92–94.
- Yamamoto D., Maki T., Watanabe S., Tanaka H., Miyahara M. T. and Mae K. (2013) Synthesis and adsorption properties of ZIF-8 nanoparticles using a micromixer. *IMRET 12 Proc. Twelfth Int. Conf. Microreact. Technol.* **227**, 145–150.

- Yang J.-M., Liu Q. and Sun W.-Y. (2014) Shape and size control and gas adsorption of Ni(II)-doped MOF-5 nano/microcrystals. *Microporous Mesoporous Mater.* **190**, 26–31.
- Zhang C., Dai Y., Johnson J. R., Karvan O. and Koros W. J. (2012) High performance ZIF-8/6FDA-DAM mixed matrix membrane for propylene/propane separations. *J. Membr. Sci.* **389**, 34 – 42.
- Zhu M., Srinivas D., Bhogeswararao S., Ratnasamy P. and Carreon M. A. (2013) Catalytic activity of ZIF-8 in the synthesis of styrene carbonate from CO₂ and styrene oxide. *Catal. Commun.* **32**, 36 – 40.

BIOGRAFI PENULIS



Masih tentang *Zeolitic Imidazolate Framework-8*, sebelumnya Lutfiatun Nadifah juga telah menulis serial kolokium berjudul “Katalis *Zeolitic Imidazolate Framework* (ZIF-8) untuk Reaksi Asilasi Friedel-Crafts” dan buku rancangan tugas akhir berjudul “Sintesis dan Karakterisasi Katalis *Zeolitic Imidazolate Framework* (ZIF-8) untuk Siklisasi Sironelal”. Informasi selengkapnya tentang penulis, bisa dihubungi melalui alamat *e-mail* lunaemail@ymail.com.